

T.C.

MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

SUDA BULUNAN KOLLOİDAL KİL
PARÇACIKLARININ ELEKTROKOAGÜLASYON
YÖNTEMİ İLE UZAKLAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZGÜR ATAY

HAZİRAN 2019

MUĞLA

T.C.
MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

SUDA BULUNAN KOLLOİDAL KİL
PARÇACIKLARININ ELEKTROKOAGÜLASYON
YÖNTEMİ İLE UZAKLAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZGÜR ATAY

HAZİRAN 2019

MUĞLA

MUĞLA SITKI KOÇMAN ÜNİVERSİTESİ

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEZ ONAYI

ÖZGÜR ATAY tarafından hazırlanan **SUDA BULUNAN KOLLOİDAL KİL PARÇACIKLARININ ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE UZAKLAŞTIRILMASI** başlıklı tezinin, 21/06/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans derecesi için gerekli şartları sağladığı oybirliği ile kabul edilmiştir.

TEZ SINAV JURİSİ

Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ÇIRAK (Başkan)

İmza:

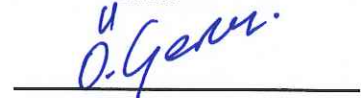
Danışman, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla



Doç. Dr. Ömürden GENÇ (Üye)

İmza:

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla



Doç. Dr. Erkan GÜLER (Üye)

İmza:

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı,
Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir

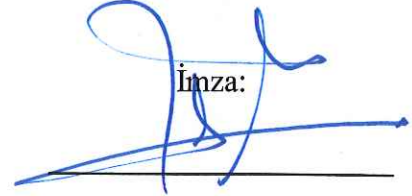


ANA BİLİM DALI BAŞKANLIĞI ONAYI

Doç. Dr. Avni GÜNEY

İmza:

Maden Ana Bilim Dalı Başkanı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla



Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ÇIRAK

İmza:

Danışman, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı,
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla



Savunma Tarihi: 21/06/2019

Tez çalışmalarım sırasında elde ettiğim ve sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgelerin tarafımdan bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde edildiğini; akademik ve bilimsel etik kurallarına uygun olduğunu beyan ederim. Ayrıca, akademik ve bilimsel etik kuralları gereği bu tez çalışması sırasında elde edilmemiş başkalarına ait tüm orijinal bilgi ve sonuçlara atıf yapıldığını da beyan ederim.

Özgür ATAY

21/06/2019



ÖZET

SUDA BULUNAN KOLLOİDAL KİL PARÇACIKLARININ ELEKTROKOAGÜLASYON YÖNTEMİ İLE UZAKLAŞTIRILMASI

Özgür ATAY

Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ÇIRAK

Haziran 2019, 104 sayfa

Mineral endüstrisi atık sularında bulunan kolloidal kil mineralleri temiz su geri kazanımını zorlaştırmakta ve sürdürülebilir üretim açısından bir dar boğaza sebep olmaktadır. Elektrokoagülasyon prosesi bu noktada konvansiyonel koagülasyon/flokülasyon gibi uygulamalara önemli bir alternatif teşkil etmektedir. Literatürde sıklıkla pH ve akım şiddetinin ilişkisinin elektrokoagülasyon üzerindeki etkisi çalışılmıştır. Fakat, sürecin gerçekleştiği reaktör içerisinden elektrik akım sebebiyle kontrolsüz olarak sıcaklık da yükselbilmektedir. Bu çalışma kapsamında elektrokoagülasyon ile ilgili olarak literatürde daha önce belirtilmiş çalışmalara ek olarak elektrokoagülasyon-sıcaklık-pH-su kimyası arasındaki ilişki incelenmiş ve ilgili mekanizma ile performans arasındaki ilişki netleştirilmeye çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Elektrokoagülasyon, Kil, Kolloid, Atık Su, Koagülasyon.

ABSTRACT

REMOVAL OF COLLOIDAL CLAY PARTICLES IN WATER WITH ELECTROCONAGULATION METHOD

Özgür ATAY

Master of Science (M.Sc.)

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mining Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Mustafa ÇIRAK

Haziran 2019, 104 pages

Colloidal clay minerals found in the wastewater of the mineral industry complicate the recovery of clean water and cause a bottleneck in terms of sustainable production. The electrocoagulation process is an important alternative to conventional coagulation / flocculation at this point. In the literature, the effect of pH and current intensity on electrocoagulation is frequently studied in the literature. However, due to the passage of electric current through the reactor where the process takes place, the temperature can also rise uncontrollably. In this study, the relation between electrocoagulation-temperature-pH-water chemistry was investigated in relation to electrocoagulation and the relationship between the related mechanism and performance was tried to be clarified.

Keywords: Electrocoagulation, Clay, Colloid, Waste Water, Coagulation.

ÖNSÖZ

Bu tezin yazarı, Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ÇIRAK'a çalışmalarını sırasında göstermiş olduğu kolaylıklar ve bilimsel bir çalışmanın ve düşünmenin temellerini öğrettiği için teşekkürü bir borç bilir.

Yüksek lisans döneminde aldığı derslere girerek eğitim ve öğrenim hayatına katkı sağlayan Dr. Öğr. Üyesi Mustafa ÇIRAK ve Prof. Dr. Taki GÜLER Hocalarına ve laboratuvar çalışmalarında gösterdiği ilgi ve yardımlarından dolayı Arş. Gör. Ercan POLAT'a teşekkür eder.

Ayrıca çalışmanın tüm aşamalarında desteklerini esirgemeyen eşi Hüsnügül YILMAZ ATAY'a minnettar olduğunu belirtmek ister.

Bu tez çalışması, MSKU-BAP 15/203 ve 17/292 numaralı Bilimsel Araştırma Projeleriyle desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1. Kil Cevheri Hakkında Bilgiler	2
1.1.1 Killerin oluşumu	3
1.1.2 Killerin kristal yapıları	4
1.1.3 Kil minerallerinin sınıflandırılması	9
1.1.3.1. Kaolinit.....	12
1.1.3.2. Sepiyolit.....	12
1.1.3.3. Klorit	13
1.1.3.4. Halloysit	13
1.1.3.5. İllit.....	14
1.1.3.6. Vermiküllit.....	14
1.1.3.7. Montmorillonit	14
1.1.4 Killerin katyon değiştirme kapasiteleri.....	17
1.1.5 Killerin anyon değiştirme kapasiteleri	18
1.1.6 Killerin şişmesi	19
1.2. Kolloidler.....	19
1.2.1 Kolloidal parçacıklar.....	19
1.2.2 Kolloidlerin özellikleri.....	20
1.2.3 Kolloid türleri	21
1.2.4 Kolloidal parçacıkların yüzey yüklerinin oluşma mekanizması.....	22
1.2.4.1. Elektriksel çift tabaka.....	22
1.2.4.2. Zeta potansiyeli	24
1.2.4.3. Sıfır yük noktası.....	25
1.2.4.4. Spesifik iyon adsorpsiyonu.....	25

1.2.4.5. Potansiyel tayin eden iyonlar	26
1.2.4.6. İzoelektrik nokta	27
1.2.4.7. Kolloidin denge durumu.....	27
1.2.4.8. Kolloidlerin destabilizasyonu.....	29
1.2.4.9. Kil cevheri ile oluşturulan süspansiyonlardaki etkileri	31
1.3. Konvansiyonel Yöntemler	32
1.3.1 Koagülasyon prosesi	32
1.3.1.1. Koagülant çeşitleri	35
1.3.1.2. Koagülasyon mekanizmaları	37
1.3.2 Flokülasyon prosesi	39
1.3.3 Elektrokoagülasyon prosesi	40
1.3.3.1. Elektrokoagülasyon prosesinin çalışma mekanizması	41
1.3.3.2. 1.3.3.2. Elektrokoagülasyon prosesine etki eden parametreler	45
1.3.3.3. Elektrokoagülasyon reaktörleri	47
1.3.3.4. Elektrokoagülasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları	48
1.3.3.5. Elektrokoagülasyon üzerine yapılan önceki çalışmalar	49
2. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	54
3. DENEYSEL SONUÇLAR.....	63
3.1. Karakterizasyon Sonuçları	63
3.2. İstatistiksel Modeller	70
3.3. Box-Cox Dönüşümü İçin En İyi λ -Lambda Değerlerinin Belirlenmesi.....	73
3.4. Dönüştürülmüş İstatistiksel Modeller ve 3 Boyutlu Yanıt Yüzeyleri	76
3.5. Elektrokoagülasyon İşleminin Optimizasyonu	83
3.6. Alüminyum Türlerinin Belirlenmesi İçin Yapılan Su Kimyası Hesapları	86
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	92
KAYNAKÇA	94
ÖZGEÇMİŞ.....	104

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Yapısal özelliklerine göre killerin sınıflandırılması (Penner ve Lagaly, 2000)	10
Çizelge 1.2. Kil minerallerinin sınıflandırılması (Grim, 1968)	11
Çizelge 1.3. Kil minerallerinin (ağırlığa göre) kimyasal bileşimi (%) (Demiral, 2013; Scheffer ve Schachtschabel, 1970)	11
Çizelge 1.4. Anyon değişim kapasitelerine (ADK) göre kil mineralleri (Gregory, 1989)	18
Çizelge 1.5. Kimyasal koagülant uygulamaları (Delipinar, 2007).....	37
Çizelge 2.1. Elektrokoagülasyon deneyleri için deneysel değişkenler	60
Çizelge 2.2. İstatistiksel yazılım tarafından önerilen deneysel tasarım (Sayılar (-1, 0, 1), her bir parametrenin istatistiksel kodlamasını / seviyelerini ifade eder (sırasıyla minimum, orta ve maksimum seviyeler))	61
Çizelge 3.1. Kolloid malzemenin elementel kompozisyonu.....	63
Çizelge 3.2. Kolloid malzemenin oksit formdaki kompozisyonu.....	65
Çizelge 3.3. Süpernatant bulanıklığı yanıtı için ön kuadratik model (Y1)	71
Çizelge 3.4. Sediment kalınlığı yanıtı için ön kuadratik model (Y2)	72
Çizelge 3.5. Elektrik maliyeti yanıtı için ön kuadratik model (Y3).....	72
Çizelge 3.6. Box-Cox dönüşümü ile geliştirilmiş süpernatant bulanıklık modeli (lambda=-0.5)	78
Çizelge 3.7. Box-Cox dönüşümü ile geliştirilmiş sediment kalınlığı modeli (lambda=0.68)	78
Çizelge 3.8. Box-Cox dönüşümü ile geliştirilmiş elektrik tüketimi maliyeti modeli (lambda=0.44)	79

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. (a) Kil minerallerinde tetrahedral tabakalar; (b) Kil minerallerinde oktahedral tabakalar (Sondi ve Provdic, 2002)	5
Şekil 1.2. (a) Tek oktahedral hücre; (b) Oktahedral tabaka oluşumu (Nesse, 1983; Alp, 2012).....	6
Şekil 1.3. (a) Tek tetrahedral hücre; (b) Tetrahedral tabaka oluşumu (Nesse, 1983; Alp, 2012).....	6
Şekil 1.4. İki, üç ve dört tabakalı kil minerallerinin kristal yapısı (Demiral, 2013)	7
Şekil 1.5. Kil minerallerinin yaprakçıklarının arasına su moleküllerinin girişinin mineralin tabakalı yapısı ile ilişkisi (Demiral, 2013)	8
Şekil 1.6. Montmorillonitin kristal yapısı (Şeren, 2000)	16
Şekil 1.7. Ph artışı ile zwitter iyonu ilişkisi	21
Şekil 1.8. Kolloid etrafında yük yoğunluğu değişimi (Anonim, 1993)	23
Şekil 1.9. Bir mineral-çözelti ara yüzeyinde yüzey potansiyeli ve zeta potansiyelinin pH ile değişimi	24
Şekil 1.10. Parçacıklar arasında etkili olan net kuvvetin uzaklığa bağlı değişimi (Kuş, 2015).....	28
Şekil 1.11. Çift tabaka sıkışması (Anonim, 1993)	30
Şekil 1.12. Kil mineralleri üzerinde kırılmış bağlar ve yüzey yükü oluşumu (Demirbaş, 2006).....	32
Şekil 1.13. Koagülasyon prosesi (Eckenfelder, 1989)	35
Şekil 1.14. Yük nötralizasyonu ile koagülasyon (Alptekin, 2006)	38
Şekil 1.15. Süpürme koagülasyonu	38
Şekil 1.16. Elektrokoagülasyon reaktöründe meydana gelen etkileşimler (Solak, 2007)	41
Şekil 1.17. EC prosesi elektrot bağlantı şekillerinin şematik görünümü (Dedeli, 2008)	42
Şekil 1.18. Elektrokoagülasyon reaktör tiplerinin sınıflandırılması (Holt vd., 2005) 48	

Şekil 2.1. Spectro IQ II XRF cihazı	54
Şekil 2.2. Carl Zeiss 300VP SEM analiz cihazı.....	55
Şekil 2.3. XRD cihazı.....	56
Şekil 2.4. FTIR analiz cihazı.....	57
Şekil 2.5. Elektrokoagülasyon düzeneği	57
Şekil 2.6. pH metre.....	58
Şekil 2.7. Elektrokoagülasyonda kullanılan alüminyum elektrotlar	59
Şekil 2.8. Turbidimetre	59
Şekil 3.1. Kolloid numunenin XRD analiz sonucu	68
Şekil 3.2. Kolloid numunenin FTIR analiz sonucu.....	69
Şekil 3.3. Kolloid numunenin SEM analiz sonucu	70
Şekil 3.4. Süpernatant bulanıklık modeli için optimum lambda değerinin belirlenmesi	74
Şekil 3.5. Son sediment kalınlığı modeli için optimum lambda değerinin belirlenmesi	75
Şekil 3.6. Elektrik tüketim modeli için optimum lambda değerinin belirlenmesi	76
Şekil 3.7. Süpernatant bulanıklık modeli için tahmini yanıt yüzey ağırları	80
Şekil 3.8. Sediment kalınlığı modeli için tahmini yanıt yüzey ağırları	81
Şekil 3.9. Elektrik maliyeti modeli için tahmini yanıt yüzey ağırları.....	82
Şekil 3.10. Süpernatant türbiditesinin en aza indirilmesi için tahmini istenebilirlik (desirability) konturlar (elektrik akımı 0.2A; X1: pH; X2: sıcaklık olarak ayarlandı)	84
Şekil 3.11. Sediment kalınlığının en aza indirilmesi için tahmini istenebilirlik (desirability) konturlar (elektrik akımı, 0.2A; X1: pH; X2: sıcaklık olarak ayarlandı)	85
Şekil 3.12. Elektrik maliyetinin en aza indirilmesi için tahmini istenebilirlik (desirability) konturlar (elektrik akımı 0.2A; X1: pH; X2: sıcaklık olarak ayarlandı)	86
Şekil 3.13. 25°C'de sulu Al türlerinin dağılımı.....	89
Şekil 3.14. 50°C'de sulu Al türlerinin dağılımı.....	90
Şekil 3.15. 85°C'de Sulu Al türlerinin dağılımı	91

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ADK	Anyon Değişimi Kapasitesi
PAK	Polialüminyum Klorit
EC	Elektrokogülasyon
DC	Doğru Akım
DAF	Çözünmüş Hava Flotasyonu
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
XRD	X-Işını Difraksiyonu
XRF	X-Işını Floresans
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TGA	Termogravimetrik Analiz
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
NTU	Nephelometric Turbidity Unit

1. GİRİŞ

Sanayi işletmeleri gün geçtikçe daha ağır çevre regülasyonlarına ve daha sıkı denetimlere tabii tutulmaktadır. Zorunlu çevre düzenlemelerini karşılama zorunluluğu yüzünden işletmeler, üretimleri esnasında ortaya çıkan atık sularının arıtımında daha efektif proses arayışlarına zorlanmaktadır.

Bu sebeple çevreye daha az atık deşarj etme, daha etkili ve daha az maliyetli arıtma yöntemleri geliştirmek konusunda işletmeler çeşitli arayışlara yönelmişlerdir. Elektrokoagülasyon prosesinin gelişmesi ve bu proses için yapılan araştırmaların artmasının temel sebebi bu zorlayıcı arayıştır.

Elektrokoagülasyon prosesi üzerine yapılan araştırmalar sonucunda, çamurun daha kısa sürede ve daha az miktarda çökmesi, işletme şartlarının basitleştirilmesiyle birlikte daha basit ekipmanlarla prosesin tamamlanması imkânı doğmuştur.

Elektrokoagülasyon prosesi çevreye etkileri açısından incelendiğinde atık su içinde dağılmış safsızlıkları ayrıştırmak ve uzaklaştırmak için uygun, güvenli ve etkili bir yöntemdir (Chen, 2004; Lefond, 1983; Rajeshwar vd., 1994).

Elektrokoagülasyon proseslerinde başlangıçta çoğunlukla doğru akım tercih edilirken, 1980'li yılların başında alternatif akımın kullanıldığı elektrokoagülasyon proseslerine yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Bunun neticesinde, madencilik sektöründe üretim sonucu ortaya çıkan kömür parçacıkları ve süspanse olmuş killerin kararlı davranışlarının bozulmasında kullanılan elektrokoagülasyonda alternatif akım tercih edilmiştir.

Küresel ısınmanın etkilerinin artarak hissedildiği son yıllarda, kuraklık tehlikesi ile başa çıkabilmek adına atık su arıtım proseslerine ilişkin çalışmalar yoğunlaşmıştır. Madencilik sektörü de üretim esnasında ihtiyaç duyduğu suları tekrar kullanmak ve/veya nihai ürünü susuzlaştırmak; cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemleri sonucu açığa çıkan ve ekonomik olarak kazanılamayan ince cevherleri ve yan ürünleri kazanmak için benzer çalışmalar içine girmiştir. Cevher hazırlama veya zenginleştirme prosesleri sonucu açığa çıkan yan ürün, artık ve ürünün ihtiva ettiği

suyun uzaklaştırılması yanında stoklanması da hem maliyet hem de kanuni yasaklar sebebiyle önem arz etmektedir. Cevherin ve suyun geri kazanılmasının yanı sıra atıkların depolanması, taşınması ve bertaraf edilmesi veya çevreye uyumlu hale getirilmeleri için uyulması gerekli yasal mevzuat gereği azımsanmayacak ölçüde bütçe harcanmaktadır. Bütçeye, atıklar içinde yer alan ve kullanılmayan cevherin maliyeti de eklendiğinde ortaya epey yüksek bir rakam çıkmaktadır.

Madencilik sektöründe flokülasyon ve koagülasyon yöntemlerinin kullanılmasının temel amacı susuzlandırmadır. Bu proseslerin verimlerinin istenen düzeylerde olmaması ve sarf malzemelerinin pahalı olmaları, sektörü daha ekonomik olan yeni yöntemler arayışına itmiştir. Bunların yanı sıra elektrokoagülasyon yöntemi, çözültideki parçacıkların daha hızlı çökelmelerini sağlayarak enerji tasarrufu da sağlamaktadır.

Elektrokoagülasyon; çözünebilir ve topaklayıcı özelliğe sahip metal bir elektrotun kullanıldığı elektrokimyasal atıksu arıtım sürecidir (Koparal, 2002).

Elektrokoagülasyon prosesinin en önemli noktası elektrot seçimidir. Elektrot olarak kolay bulunabilmeleri ve ucuz olmaları sebebiyle çoğunlukla demir ve alüminyum kullanılmaktadır (Chen vd., 2000).

1.1. Kil Cevheri Hakkında Bilgiler

Killerin oluşma mekanizmalarının temelinde, genellikle ayrışma ve bunun nihayetinde ürün olarak kilin açığa çıkması mevcuttur. Ayrışma sonucu oluşan killer; ya hidrotermal olaylar sebebiyle meydana gelen bozunma ile ya da sedimantasyon sonucunda çökelmiş kayaç ve sediment bileşiminde yer alan 0,02mm'den daha ufak tanecik boyutlu çok ince taneli tabakaların oluşturduğu silikat mineralleridir. Killer, Mg, K, Ca, Fe iyonları içeren sulu alüminyum silikat bileşikleri olarak yüksek su tutma ve iyon değiştirme kabiliyetlerine sahiptirler. Bu bileşikler, azımsanmayacak miktarlarda demir ve alkali oksitler ihtiva ederler (Nesse, 2000).

Killerin araştırılması, çok ince partiküllerin incelenmesine olanak sağlayan X-ışını gibi cihazların kullanılması ve kil malzemesinin ekonomik değerinin artması ile birlikte 20. yüzyılda önem kazanmıştır (Temelli, 2005).

Killer çok ince taneler içermeleri sebebiyle yerkabuğunda tabakalar halinde yayılmış kütleler halinde bulunurlar. Kil tabakalarının genel özellikleri, geçirimsiz, yağlı ve yumuşak olmalarıdır. Daha önce de belirtildiği gibi; killerin içerdiği çoğu taneciğin tane boyutu 0,02 mm (20 μ)’dan daha küçüktür. Kil taneciklerinin boyutları incelendiğinde; 1/16 - 1/256 mm arasında değiştiği görülmüştür. Killer, ince tane yapılı olmalarının bir sonucu olarak oldukça büyük bir yüzey alanına sahiptirler. Küçük tane çapına bağlı olarak yüzey alanının kütleye veya hacme oranı çok büyüktür, buna özgül yüzey denir (Örneğin, montmorillonitin özgül yüzeyi 800 m²/gr civarındadır) (Holzheu ve Hoffmann, 2002; Kuş, 2015).

Islatıldıklarında içerdikleri ince taneli mika mineralleri sayesinde plastik özellik kazanırlar. Kafes yapısı tabaka şeklinde olan mineraller ve bünyede bulunan su plastikliğin kazanılmasında ana etkenlerdir. Bu plastik özelliklerine (Şekil değiştirme kabiliyeti) karşın ısıtıldıklarında sertleşmektedirler. Su geçirimsizlikleri, elektriğe karşı yalıtkan özellikleri ve yüksek sıcaklık derecelerinde dayanıklı olmaları sebebiyle sanayide geniş uygulama alanlarına sahiptirler.

Doğada saf halde nadiren bulunurlar. Oluşumlarında parçalanmış ana kayaç ve birikme esnasındaki kimyasal ortam etkileriyle farklılıklar gösterirler. Kil minerallerinin büyük çoğunluğu farklı kil minerallerinin ve eser organik maddelerin birleşimi şeklinde doğada bulunur. Genellikle, kuvars, kalsit, feldspat, kalker, silis, mika, illit ve pirit ile birlikte bulunurlar. İçerdikleri minerallere ve kimyasal bileşimlerine bağlı olarak farklı renklerde killere rastlanabilmektedir (Holzheu ve Hoffmann, 2002).

Killerin genel kimyasal formülü, $mAl_2O_3nSiO_2pH_2O$ şeklinde ifade edilir.

1.1.1 Killerin oluşumu

Killerin oluşumu, bozunmaya uğrayan birincil kayaçtan koparak taşınan parçacıkların ayrı bir yerde çökelmeleri veya birincil kayacın ayrışma ürünü ile birlikte aynı ortamda kalması sonucunda gerçekleşir. Bu ayrışma esnasında etkili olan parametreler; birincil kayacın mineral yapısı ve içinde bulunduğu ortamın iyon içeriği, pH koşulları, çevresel faktörler (iklim, topografya, bitki örtüsü), sıcaklık, suyun kimyasal bileşimi ve birincil kayaç içinde ilerleme miktarıdır. Minerallerin ayrışma yetenekleri değişkenlikler gösterir. Genellikle yüksek Si- Al içeriği olan mineraller, Si iyonunu kaybeden

minerallere göre daha dayanıklıdır. Na-Plajioklas'ın aşınması, K-Feldspata göre daha kolaydır. Daha önce de belirttiğimiz gibi kil mineralleri kayaların aşınması sonucu oluşan Mg, K, Ca, Fe iyonları içeren sulu alümina silikatlarıdır. Kimyasal olarak sulu alümina silikatlar ile diğer metalik iyonlardan oluşurlar. Sedimentasyona uğramış kil minerallerinin köken olarak farklı çeşitleri bulunmaktadır. Bunlardan ilki ve sık gözlenen kalıntı kökenli olanlarıdır. Kalıntı kökenli killer, daha önceden şekillenmiş kil taneciklerinin bir araya gelerek değişikliğe uğramamış ilk özelliklerini muhafaza edenleridir (Kuş, 2015; Sondi ve Provdic, 2002). İkinci köken çeşidi, önceden şekillenmiş kil minerallerinin jeokimyasal ve çevresel özellikler etkisiyle değişime uğramış olanlarıdır. Bu değişim üç şekilde ortaya çıkar:

1. Kil minerali kafesindeki iyonların yitilmesi yoluyla (Degredasyon)
2. Kil mineral kafesine yeni iyonların eklenmesi yoluyla (Agradasyon)
3. Sedimanların yeniden şekillenmesi veya orojenez yoluyla (Brand ve Brenner, 1981).

Killerin oluşma mekanizmalarını araştıran bilim insanları çeşitli analizler yaparak sonuca varmaya çalışmışlardır. Bunlardan bazıları; yüksek ısı ve basınç altında oksit karışımları ve hidroksitlerle yapılan analizler, kristalin mineraller ve kimyasal ayırıcılarla yapılan analizler, normal sıcaklık ve basınç altında oksit karışımları ve hidroksitlerle yapılan analizlerdir. Analizler esnasında çeşitli oksit ve hidroksit bileşikleri yüksek basınç ve sıcaklık altında alkali ve asit ortamlarda deneylere tabi tutulmuşlardır. Deneyler sonucunda, $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ sisteminin farklı oranları çeşitli sıcaklık ve basınç altında değişik kil minerallerini meydana getirmiştir (Kuş, 2015).

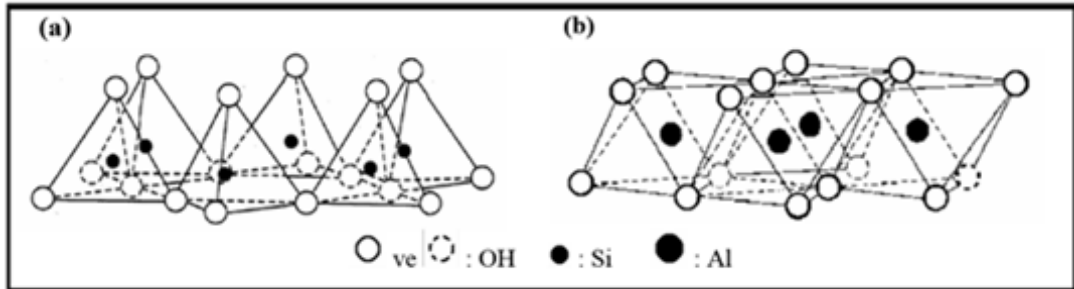
Kaolinit oluşumu düşük ısı ve basınç etkisiyle asidik ortamda gerçekleşmekteyken, ortamda konsantrasyonu yüksek alkali iyonu olarak potasyum var ise montmorillonit veya mika meydana gelmektedir. Magnezyumun varlığı da montmorillonitin oluşumuna yol açmaktadır.

1.1.2 Killerin kristal yapıları

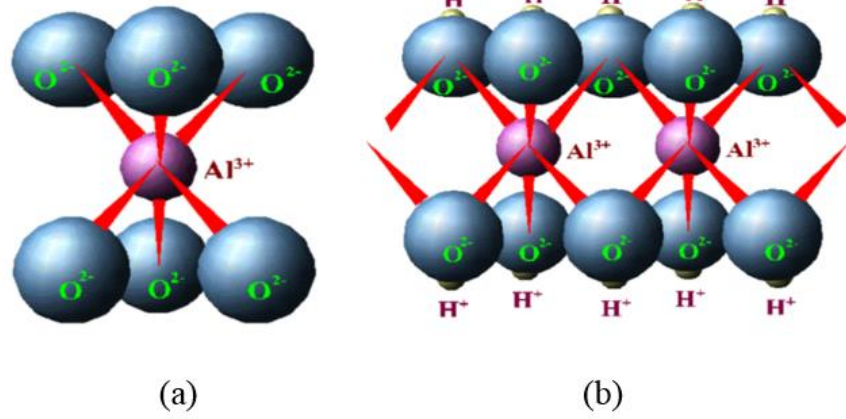
Yapılan araştırmalar sonucunda kil mineralinin farklı iki yapı taşından oluştuğu tespit edilmiştir. Merkezinde silisyum iyonu köşelerinde ise oksijen veya hidroksit iyonu bulunan birinci yapıtaşı düzgün dörtyüzlü formatındadır (Sondi ve Provdic, 2002;

Şeren, 2000). Bu düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlem üzerinde kalmak kaydıyla köşelerinden altılı halkalar vererek birleşmesiyle tetrahedral tabaka (T) yani silika tabakası meydana gelir. Elektriksel denge, dört oksijenin yerinin hidroksil tarafından alınması veya pozitif yüklü başka bir tabakayla bir araya gelmeyle sağlanabilir. Bu durumda oksijenler arası uzaklık 2.55 \AA , silisyum iyonu için boşluk 0.55 \AA ve tüm tabakanın kalınlığı da 4.63 \AA olacaktır (Kuş, 2015).

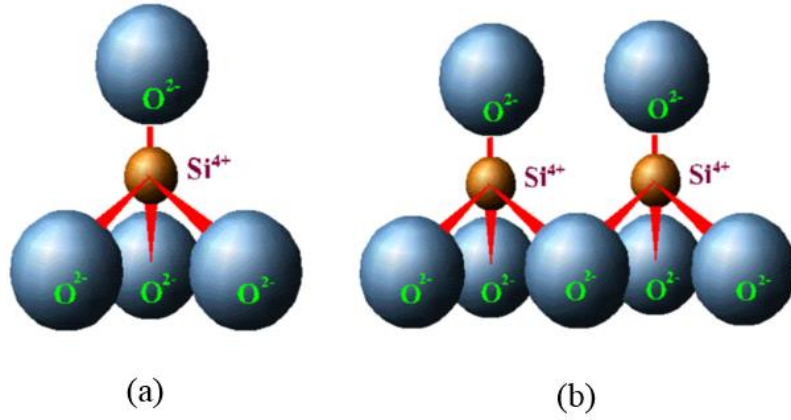
İkinci yapıtaşısı ise, merkezinde alüminyum iyonu köşelerinde oksijen veya hidroksit iyonu bulunan düzgün sekizyüzlü formatındadır. Başka bir deyişle, bir adet alüminyum atomunun etrafında eşit uzaklıkta yer alan altı adet oksijen atomu veya hidroksil iyonunun oluşturduğu oktahedronun meydana getirdiği yapıdır. Bu düzgün sekizyüzlülerin birer yüzeyleri aynı düzlemde kalarak köşelerinden birleşmesiyle oktahedral tabaka (O) veya diğer adıyla alümina tabakası meydana gelir. Her bir oktaheder içeriğinde oksijenler arası uzaklık 2.60 \AA , hidroksitler arası mesafe 2.94 \AA olup oktaheder katın kalınlığı 5.05 \AA dır. Oktahederlerin iki yönde sınırsız bağlanmasıyla oktahedral kat meydana gelecektir (Kuş, 2015).



Şekil 1.1. (a) Kil minerallerinde tetrahedral tabakalar; (b) Kil minerallerinde oktahedral tabakalar (Sondi ve Provdic, 2002)



Şekil 1.2. (a) Tek oktahedral hücre; (b) Oktahedral tabaka oluşumu (Nesse, 1983; Alp, 2012)

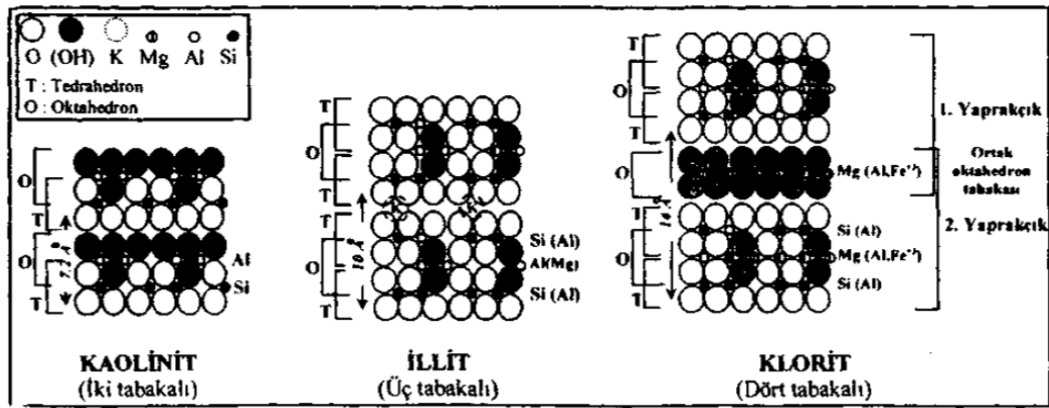


Şekil 1.3. (a) Tek tetrahedral hücre; (b) Tetrahedral tabaka oluşumu (Nesse, 1983; Alp, 2012)

Yük denliğini sağlamak için alümina tabakasındaki oktahedrallerin yalnızca 2/3'ünün merkezlerinde alüminyum iyonu bulunmaktadır. Alüminyum yerine merkez iyonu olarak magnezyum geçtiğinde her bir oktahedralin merkezi dolu olan magnezya veya brusit tabakası meydana gelmektedir. Kil mineralleri bu tabakaların yapılarına göre iki tabakalı, üç tabakalı ve karışık tipte olabilir. İki tabakalı kil minerallerinde birim hücre bir tetrahedral ve bir oktahedral katmandan oluşurken, üç tabakalı killerde iki tetrahedral ve bir oktahedral tabaka bulunur. Karışık tipte olanlarda ise oktahedral ve tetrahedral katman sayısı farklı olabilir (Sondi ve Provdic, 2002; Worrall, 1986).

Bir tetrahedral kat ile bir oktahedral katın apikal oksijenleri oktahedral kat yönüne gelecek şekilde bağlanmasıyla 1:1 tipinde katman yapısı meydana gelir. Bu durumda oktahedral katın tabanındaki OH lerin 2/3'ünün yerine tetrahedronların apikal oksijenleri yer alır ve bu durumda OH 'lerin 1/3'ü boşlukta kalır. Benzer tarzda iki tetrahedral kat ile bir oktahedral katın bağlanması sonucu 2:1 tipindeki katman yapısı oluşur. Bazı kil minerallerinde oktahedral kat ile tetrahedral kat arası yükler dengededir. Böylece katmanlar Van der Waals kuvvetleri veya hidroksil bağları ile tutunurlar. Bazen de katlardaki izomorfik yer almalar dengelenmemiş bir yükün ortaya çıkmasına sebep olurlar. Böylece 2:1 veya 1:1 tipindeki katmanlar elektrostatik açıdan nötr olmazlarsa, aşırı katman yükü çeşitli katmanlar arası materyaller tarafından (bireysel katyonlar, hidrate katyonlar, oktahedral gruplar ve oktahedral katlar) nötralize edilirler (Sondi ve Provdic, 2002).

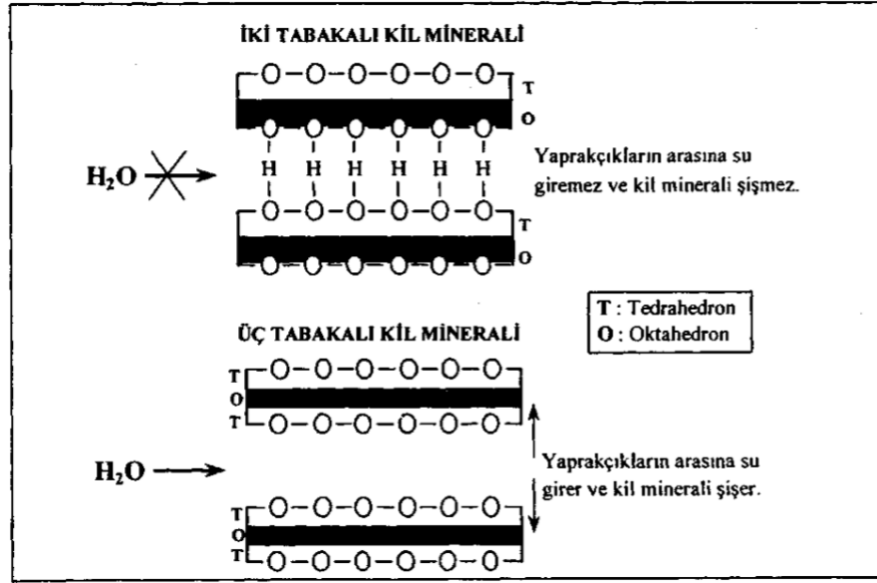
İki tabakalı yaprakçıkların yapısında yer alan tetrahedronların oksijenleri yaprakçığın üst yüzeyinde bir oksijen tabakası oluşturur. Oktahedronların alt yüzeyindeki oksijenler ise açıkta kalan (-) yükleri (elektronlar) ile hidrojenle birleşerek bir OH-tabakası oluştururlar (Sondi ve Provdic, 2002).



Şekil 1.4. İki, üç ve dört tabakalı kil minerallerinin kristal yapısı (Demiral, 2013)

Böyle iki tabakalı bir kil yaprakçığının diğer bir kil yaprakçığı ile üst üste gelmesi sonucunda tetrahedronların oksijen tabakası ile oktahedronların hidroksit tabakası karşı karşıya gelmiş olur. İki tabakanın arasında yer alan H⁺ iyonları bir OH-O bağlantısının kurulmasını sağlarlar. Böylece iki tabakalı kil minerallerinin yaprakçıkları arasında elektriksel bir çekim gücü meydana gelir. Bu nedenle iki

tabakalı kil minerallerinin yaprakçıklarının arasına su molekülleri giremez ve yaprakçıklar birbirinden pek fazla uzaklaşamaz. Yaprakçıkların su almadan önce aralarında 2.7 angström (2.7Å) olan mesafe su alma ile değişmez.



Şekil 1.5. Kil minerallerinin yaprakçıklarının arasına su moleküllerinin girişinin mineralin tabakalı yapısı ile ilişkisi (Demiral, 2013)

Üç tabakalı yaprakçıkların yapısı ortada bir oktahedron, alt ve üstte birer tetrahedron tabakası şeklindedir (Şekil 1.5.). Tetrahedronlardan dolayı yaprakçığın iki yüzeyinde de oksijen tabakaları yer alır. Kil yaprakçıklarının üst üste gelmesi ile oksijen tabakaları da karşı karşıya gelmiş olurlar. Negatif yüklü oksijen iyonlarını birbirine bağlayan katyon olmadığı için yaprakçıklar birbirine elektriksel olarak bağlanamaz. Bu nedenle 3 tabakalı kil minerallerinde yaprakçık aralığı meselâ montmorillonitte 3.4 Å kadar iken, su alınca yaprakçıkların arasındaki mesafe 14-18 Å 'a çıkar. Yani kil minerali su alarak şişer (Aras, 2004).

Tetrahedronlardaki Si⁺⁴ ve oktahedronlardaki Al⁺³ katyonları yerine Fe, Mn veya Mg katyonları geçebilir. Tetrahedronlardaki Si⁺⁴ yerine Al⁺³ katyonu da geçer. Birbirine yaklaşık çapta (aynı koordinasyon sayısına sahip katyonlar) fakat farklı pozitif elektrik yüküne sahip katyonların yer değiştirmesi (izomorf yer değiştirme = izomorf substitusyon) ile kil minerallerinde negatif yük fazlası ortaya çıkar. Negatif yük fazlası Na⁺, K⁺, Ca⁺², Mg⁺² ve diğer katyonların kil minerallerine bağlanması ile

nötürleştirilir. Ancak bu katyonlar kendilerinden daha aktif bir katyon (meselâ H^+) ile yer değiştirebilirler. Bu yer değiştirme olayı kil minerallerinin toprağın katyon tutabilmesi ve gerektiğinde katyon değişimi özelliğini kazanmasını sağlar. Kil mineralleri katyon değişimi özelliklerinden dolayı bitki beslenmesinde çok önemli role ve etkiye sahiptirler (Aras, 2004).

Kil mineralleri içerdikleri su açısından aşağıdaki şekilde sınıflandırılırlar:

1. Birleşik Su: Yüksek sıcaklıklarda mineral bozunmaya uğramadığı takdirde uzaklaşmayan, mineralin kristal kafesinin bir parçası olan su ihtivasıdır.
2. Kristal Suyu: Birleşik suya nazaran düşük sıcaklıklarda mineralin kristal yapısından uzaklaşan ama mineral tekrar hidrate edildiğinde yapıya dahil olan su içeriğidir. Genellikle hidratlarda katyonlarla iyonik etkileşime girer ve miktarı katyonun koordinasyon sayısına bağlı olarak değişkenlik gösterir.
3. Kırık-bağ Suyu: Alüminosilikatların öğütülmesi esnasında meydana gelen kristalin kırık köşelerindeki yük denksizliği sebebiyle tutunan sudur.
4. Kolloidal Su: Kırık-bağ suyunun aşırısıdır.
5. Absorbe Su: Nemli havaya maruz bırakılmış kilin kristal kafesi içerisine emilen sudur. Kafes boşluklarına yerleşen su molekülleri tabakaların arasını açar. Basit bir yüzey suyundan daha yüksek sıcaklıklarda uzaklaştırılırlar ve mineralde herhangi bir bozulma olmaz.
6. Tutunmuş Su: Kristal kafesi içine nüfuz eden sudur ve miktarı mineralin yüzey alanı ile orantılıdır.
7. Serbest Su: Çoğu zaman bu suya gözenek suyu da denir. Gözenek suyu miktarı bazen nem kapasitesi olarak ifade edilir (Grimshaw, 1971).

1.1.3 Kil minerallerinin sınıflandırılması

Kil minerallerinin karmaşık yapıları sebebiyle genel kabul görmüş sınıflandırma sistemi mevcut olmamakla birlikte, bilim insanları çeşitli sınıflandırmalar üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Bu sınıflandırmalarda; iyon içeriği, tabaka dizilişleri, su tutma ve/veya su emme yetenekleri, şişme potansiyelleri gibi birçok parametre rol oynamaktadır.

Kil mineralleri oluşumlarına göre sınıflandırıldığında, oluşan tabakalar bir tetrahedral, bir oktahedral ise 1:1 tabakalı, iki tetrahedral, bir oktahedral ise 2:1 tabakalı, iki oktahedral, bir tetrahedral ve bir oktahedral ise 2:1:1 tabakalı olarak adlandırılmaktadır. Yapısal özelliklerine göre killerin sınıflandırılması Çizelge 1.1’de verilmiştir. R.E. Grim’in (1968) “Kil Mineralojisi”nde yaptığı sınıflama ise Çizelge 1.2.’de gösterilmiştir.

Çizelge 1.1. Yapısal özelliklerine göre killerin sınıflandırılması (Penner ve Lagaly, 2000)

2 Katmanlı	Kaolin Grubu	Kaolinit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
		Dikit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
		Halloysit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
		Nakrit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
		Anaksit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
		Andellit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$
	Smektit Grubu	Montmorillonit*	$5Al_2O_3 \cdot 2MgO \cdot 24SiO_2 \cdot 6H_2O (Na_2O, CaO)$
		Hektorit	$16MgO \cdot Li_2O \cdot 24SiO_2 \cdot 6(F, H_2O) (Na_2O)$
		Saponit	$18MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 22SiO_2 \cdot 6H_2O (Na_2O, CaO)$
		Badellit	$13Al_2O_3 \cdot 5Al_2O_3 \cdot 38SiO_2 \cdot 12H_2O (Na_2O, CaO)$
		Nontronit	$6Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 22SiO_2 \cdot 6H_2O (Na_2O, CaO)$
3 Katmanlı	İllit veya Mika Grubu	İllit	$(A_{14}Fe_4Mg_6)O_{20} \cdot (OH) \cdot 4K_y (Si_8 - Yal_y)$
		Muskovit	$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$
		Biyotit	$K(Mg, Fe)_3 \cdot (Al, Fe) \cdot Si_3O_{10} \cdot (OH)_2$
		Flogopit	$H_2 \cdot K \cdot Mg_3 \cdot Al(SiO_4)_3$
4 Katmanlı	Klorit Grubu	Atapuljit*	$Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2 \cdot 4H_2O$
		Sepiyolit**	$Mg_2Si_3O_8 \cdot 2H_2O$
		Allofan	$Al \cdot SiO_2 \cdot H_2O$

*: Poligorskit, **: Zincir Yapılı

Çizelge 1.2. Kil minerallerinin sınıflandırılması (Grim, 1968)

Amorf olanlar	Kristal yapıları olanlar							
Allofan grubu	İki tabakalı tipler		Üç tabakalı tipler			Düzenli karışık tabakalı tipler	Zincir yapıları tipler	
	Eş boyutlu olanlar	Uzamış olanlar	Genişleyen şebeke yapıları olanlar		Genişlemeyen şebeke yapıları olanlar	Klorit grubu	Attapulgit, sepiyolit, paligorskite	
	Kaolin grubu: kaolinit, dikit, nakrit	Halloysit grubu	Eş boyutlu olanlar Montmorillonit grubu: Montmorillonit, sasonit, vb.	Uzamış olanlar Montmorillonit grubu: nantronit, saponit, hektorit	İllit grubu			

Killerin özelliklerinin tayin etmede etkili olan parametreler; kil minerallerinin ve kil minerali olmayan bileşenlerin bileşimi, organik materyaller, çözünebilir tuzlar, değişebilen iyonlar ve kilin yapısıdır. Bunlar içerisinde en önemlisi, kil minerallerinin bileşimidir. Bir kil mineralinin ekonomik olarak kullanımı kil mineralinin bileşimi ile ortaya çıkmaktadır (Sönmez vd., 2001).

Çeşitli mineralojik bileşimler sonucunda farklı kil mineralleri açığa çıkmaktadır. Minerallerin yapısını oluşturan farklı element ve element oksitlerinin oranları, kil minerallerinin kesin çizgilerle birbirlerinden ayrılamayacağını ispat etmektedir. Yüzde ağırlık oranlarına göre killerin kimyasal birleşimleri Çizelge 1.3.'te özetlenmiştir.

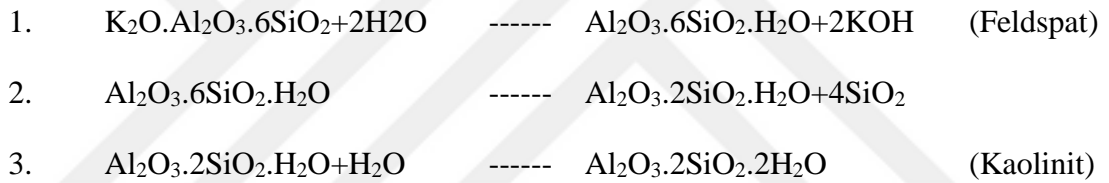
Çizelge 1.3. Kil minerallerinin (ağırlığa göre) kimyasal bileşimi (%) (Demiral, 2013; Scheffer ve Schachtschabel, 1970)

Kil Mineralleri	%							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Kaolinit	45–48	38–40	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Montmorillonit Nontronit	42–55	0–28	0–30	0–0,5	0–3	0–2,5	0–0,5	0–3
İllit	50–56	18–31	2–5	0–0,8	0–2	1–4	4–7	0–1
Vermikülit	33–37	7–18	3–12	0–0,6	0–2	20–28	0–2	0–0,4
Klorit	22–35	12–24	0–15	-----	0–2	12–34	0–1	0–1

1.1.3.1. Kaolinit

Kaolinit (1:1) iki farklı tabakaya sahip, $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$ formülü olan dioktahedral alüminosilikat yapıları bir mineraldir (Hurlbut, 1971). Birinci tabakayı kimyasal olarak oldukça inert –Si-O-Si- bağları içeren tetrahedral siloksan tabakası oluşturur (Hurlbut, 1971). İkinci tabaka ise oktahedral gibbsit $(Al(OH)_3)$ tabakasıdır. Teorik olarak her iki tabaka da nötraldir. Kaolinitin 1:1 tabakasının kenarlarında yapısal bozulmalar ve kırılmalarının sonucunda OH grupları oluşur. Bu kenarların, bütün kaolinit yüzeyinin yaklaşık %10'unu işgal ettiği belirtilmektedir (Williams ve Williams 1978; Wierer ve Dobias, 1988).

Kaoliniti oluşturan bu alümina silikatlar aşınma sırasında hidroliz de olmaktadır. Hidroliz olayında alkali ve toprak alkali iyonlar çözünür tuzları oluşturarak yatak oluşumundan uzaklaşırlar. Kaolinit mineralinin oluşum aşamaları şöyle verilebilir (Yılmaz, 2004).



Kaolinit minerali, ısıtıldığında $200^{\circ}C$ 'nin altında higroskopik suyunu, $500 - 600^{\circ}C$ 'de ise kimyasal formüldeki bağlı suyunu bırakarak metakaoline dönüşür. Kaolinit $800^{\circ}C$ 'de sertleştiğinden plastik özelliği azdır, fakat ateşe dayanım gücü fazladır. Yoğunluğu $2,2 - 2,6 g/cm^3$ olan primer oluşumlardır ve yapısında yabancı maddeler az olduğundan doğal görünüşü gibi pişme rengi de beyazdır. Erime noktası $1850^{\circ}C$ 'dir (Uz, 2003; Frost vd., 2002).

1.1.3.2. Sepiyolit

Sepiyolit, fillosilikat grubuna ait, magnezyum hidrosilikattan $(Si_{12}Mg_8O_{30}(OH)_4(H_2O)_4.8H_2O)$ oluşan doğal bir kil mineralidir. Sedimanter tabakalar halinde çökelen sepiyolitler, genellikle toprağımsı, ince taneli ve kaygan görünümlüdür. Bu tip sepiyolitlerde, sepiyolit minerali, bileşimde %90'ı aşan oranlarda bulunur ve buna eşlik eden mineraller de; genelde dolomit ve smektit grubu killer ile manyezit, paligorskit ve detritik mineralleridir. Sepiyolit genellikle beyaz, krem, gri veya pembe

renkli olabilmektedir; organik madde içeriğine bağı olarak, koyu kahverengi ve siyahımsı da olabilir. Tetrahedral ve oktahedral oksit tabakalarının istiflenmesi sonucu oluşan lifsi bir yapısı vardır ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahiptir. Ayrıca taban oksijen düzlemlerinden aşağı veya yukarı doğru yönelik şekilde düzenlenmiş Si-O tetrahedronları ile oktahedral (sekiz yüzlü) tabakalardan oluşan bir kristal yapısına sahiptir.

Yoğunluğu 2-2.5 g/cm³ arasında olup, çok gözenekli olan türlerin yoğunluğu zaman zaman birin altına düşebilmektedir; kuruduğu zaman yoğunluğu düşeceğinden suda yüzme özelliği gösterir. Sepiyolit Mohs'a göre sertliği 2-2,5 civarında ve ortalama kırılma indisi 1.50'dir. Sepiyolit kuruma sıcaklığı 400⁰C'dir; erime sıcaklığı ise 1400-1450⁰C arasında değişmektedir.

1.1.3.3. Klorit

Klorit bir magnezyum silikat olup klorit şistlerinde (başkalaşım kayalarında) bulunur. Kloritlerin yaprakçıkları 4 tabakalı yapıda olduğundan su alıp şişmezler. Su alıp şişmedikleri için iç yüzey genişleyemez ve katyon değişiminde kullanılamaz.

Asit topraklarda ayrışma sonucunda klorit yaprakçıklarındaki tabakalar arasından bir oktahedron tabakasının ayrılması sonucunda Al(OH)₃ (Gibsit = Hidrarjillit) teşekkülü ile dört tabakalı klorit yaprakçığı üç tabakalı sekonder klorit'e dönüşür. Sekonder klorit yaprakçıkları tetrahedron-oktahedron-tetrahedron-oktahedron yapısı bozulduğu için su alınca şişme özelliği gösterirler (Yılmaz, 2004).

1.1.3.4. Halloysit

Halloysit de kaolinit gibi bir tetrahedron, bir oktahedron tabakasının üst üste gelmesi ile teşekkül etmiştir. Ancak kaolinitin aksine silikat tabakaları arasında su molekülleri yer almıştır. Halloysit su alıp şişebildiği için toprakta suyun tutulmasında faydalı olur (Demiral, 2013; Bailey, 1980).

1.1.3.5. İllit

İllit mineralleri, mikaların pulcuklarının aralanması ve bu aralıkların su alıp şişebilir bir duruma gelmesi ile teşekkül eder. Mika pullarının aralanması önce kenarlardan su alarak başlayıp iç kesime doğru gelişir. Bu olay mika pullarının ve özellikle potasyumun hidratlanması olayıdır. Potasyum katyonlarının hidratlanması sonucunda mika pulcukları birbirinden ayrılır. Bu arada hidratlanan K^+ katyonu da hidronyum tarafından yaprakçıklar arasından dışarıya alınır. Böylece yaprakçıkların arası daha da açılır ve giderek mika illit'e dönüşmüş olur. Bu nedenle illit ile mika arasında birçok ara safhası bulunur. İllitler daha küçük tane çapında oluşları, pek az kristalleşmiş olmaları, daha az potasyum fakat daha fazla kristal suyu ihtiva etmeleri ile mikalardan ayırt edilirler. Buna karşılık diğer kil minerallerinden daha fazla potasyum ihtiva ettikleri ve mikalarla aralarında birçok geçiş safhası bulunduğu için illitler mikamsı kil mineralleri olarak tanınırlar (Karakaya, 2006).

Kimyasal formülü $(OH)_4K_y(Al_4Fe_4Mg_4)(Si_{8y}Al_y)O_{20}$ olan illit minerali yapısal olarak montmorillonitlere benzemekle birlikte kimyasal olarak daha farklıdır. Ana yapısı bir oktahedral tabakanın iki tetrahedral tabakanın arasında yerleşmesinden oluşan yeni bir tabakayı içerir (Wentworth, 1970; Eberl ve Hower, 1976).

1.1.3.6. Vermiküllit

Vermiküllit biyotitten gelişmiş olan illitin fazla miktarda K^+ kaybetmesi ve yaprakçıkları arasında K^+ yerine Mg^{++} katyonlarının girmesi ile gelişir. Şişme potansiyeli çok yüksek olan kil minerali türleridir (Demiral, 2013).

Vermiküllit terimi, bu özelliği kullanılarak Latince "vermiculare" teriminden türetilmiş ve 2:1 genleşebilen, tabaka yükü simektikinden büyük olan ve mikaya benzeyen mineraller için kullanılmıştır (Kızılcıçelik, 2010).

1.1.3.7. Montmorillonit

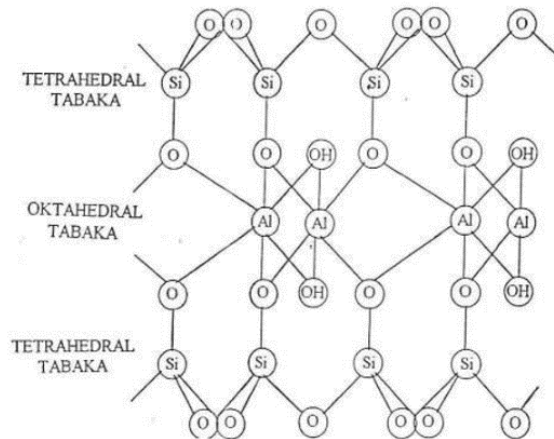
Formülü $Mg_2Al_{10}Si_{124}(OH)_{12}(Na,Ca)_{0,3}$ 'dur. Hidrotermal ayrışmayla oluşurlar. Çok küçük sulu alüminyum silikat tanecikleri kütleli meydana getirir. Montmorillonitin ana ögesi bentonit olduğu için bentonit yataklarında sıkça bulunur. Montmorillonit bir

alümina oktahedral tabakasının iki silika tetrahedral tabakası arasında sıkışması ile oluşan 2:1 tabaka yapısına sahiptir. Tetrahedral ve oktahedral tabakalar arasında kuvvetli bir iyonik bağ olmasına karşın, kil minerallerinin üst üste gelmesiyle oluşan birim tabakalar birbirlerine zayıf bağlarla bağlanmıştır. Çekim kuvvetinin zayıf olması iki eşdeğer tabaka yüzeyi karşı karşıya gelmesinden kaynaklanır. Bunun sonucu olarak ise özellikle ıslak olduğunda stabil olmayan bir mineral oluşturmaktadır (Önem, 2000; Şeren, 2000). Su ile temas ettiğinde, su tabakalar arası boşluğa girer ve şişer; hacimde değişme gösterir. Tabakalar arası bağ zayıf olduğu için suyun tabakalar arasına girmesi ve tabakaların birbirinden ayrılması nedeniyle zeminin hacim değişimi büyük olur. Doğada yaprak (levha) şeklinde bulunan montmorillonit minerallerinin plastisite ve hacim değiştirme özellikleri yüksek olup suya olan eğilimleri diğer kil minerallerine göre çok yüksektir.

Mikroskobik boyutta ya da çok küçük kristal tipindedir. Karakteristik özelliklerinden biri de su ve iyon adsorpsiyonu için büyük yüzey alanına sahip olmasıdır. Bu nedenle montmorillonitler çok yüksek katyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Tetrahedral ve oktahedral tabakalarındaki katyonların yerinin başka iyonlar tarafından alınması olarak tanımlanan izomorf yer değiştirme kil minerallerinin davranışını önemli ölçüde etkilemektedir. Montmorillonit gibi şişebilen killerin içerdiği kil mineralleri izomorf yer değiştirme sonucunda yüzeylerinde negatif yük oluşmakta ve dolayısıyla mineraller, su ve katyonlara karşı istekli hale gelmektedirler. Şişen killerin hacim değişimi kil minerallerinin yapısına, miktarına ve kil tanelerinin dizilişine bağlıdır.

Montmorillonit mineralleri illit ve vermikulite benzeyen bir kristal yapıya sahiptirler. Ancak su alıp şiştiklerinde ve Mg^{++} ile doyurulduklarında 10 Å olan esas kalınlık 20 Å'a, 3,4 Å olan yaprakçık aralığı ise 14 Å'a kadar şişer (gliserinle de aynı şişme görülür). Montmorillonitler de su alıp şişme ve yaprakçıkların birbirinden uzaklaşması olayı mineralin doyurulduğu katyona önemle bağlıdır. Ca^{++} veya Mg^{++} ile doyurulmuş montmorillonitler esas kalınlık olan 10 Å'den 20 Å'e kadar şişlikleri halde, Na^+ ile doyurulmuş montmorillonitlerde 160 Å'e kadar şişme tespit edilmiştir (Scheffer ve Schachtschabel, 1970). Ortamda daha fazla sodyumun bulunması, montmorillonitin yaprakçıklarının birbirinden bir daha bir araya gelemeyecek kadar uzaklaşmalarına sebep olur (Tuzlu topraklarda Na-montmorillonit oluşumu). Vermiküllit ise Na^+ ile doyurulduğunda ancak 15 Å'e kadar şişebilir.

Montmorillonitin mineralojik yapısı 1 oktahedral tabakanın 2 tetrahedral tabaka arasına sıkışması ile oluşmaktadır. Tetrahedral katta Si yerine Al, oktahedral katta ise Al, Mg, Fe⁺², Fe⁺³, Zn, Li gibi iyonlar yer alabilir. Ayrıca yer almalar her iki katta da meydana gelebilir. Montmorillonit, negatif yüklü silikat tabakaları arasında değiştirilebilir katyonik türleri içeren tabakalı bir yapıya sahiptir. Montmorillonit'in negatif yükü, tabakalardaki Si atomunun Al atomuyla ya da Al atomunun Mg atomuyla yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Bu negatif yük tabakalar arası bölgede bulunan katyonik türlerle (Ca⁺², Na⁺ gibi) dengelenmektedir. Montmorillonitin teorik formülü (nH₂O)Al₄Si₈O₂₀(OH)₄'tür. Yer değiştirmeler sonucunda kristal kafeste elektrostatik dengesizlikler meydana gelmektedir. Katmanlardaki bu yer almalarla meydana gelen net yük açığı, katmanların arasında ve kenarlarında yer alan değişebilir katyonların adsorbsiyonu ile dengelenir. Katmanlar arasında su bulunduğu zaman suyun kalınlığı değişebilir katyonun türüne bağlıdır. Montmorillonitin başlıca değişebilir katyonları Na⁺ ve Ca⁺² dir. Genellikle Na⁺ değişebilir katyonu 1 molekül su bağlar. Ancak bu katyon Ca⁺² olursa, Ca⁺²'nin hidratlaşma enerjisi Na'a göre daha fazladır ve 2 molekül su bağlayarak mineral daha da şişer. Değişebilir katyonun Na olması durumunda birey katmanlar önce 40 Å değerine kadar şişerler ve daha sonra tek tek ayrılırlar. Ca ve H olduğu zaman şişme sınırlı ölçüde olur. Katmanlar arası katyon K⁺ olursa, K⁺ katmanlar arasından kolayca çıkmaz buraya yerleşir ve şişme meydana gelmez (K fiksasyonu) (Van Oss ve Giese, 1995; Hendricks ve Jefferson, 1938; Fukushima, 1984).



Şekil 1.6. Montmorillonitin kristal yapısı (Şeren, 2000)

Montmorillonitlerin farklı renklerine de rastlanır. Suyu alarak şişen montmorillonit tanecikleri bu nedenle bitişindeki diğer elemanları bünyelerine hapsedtiklerinden, suların temizlenmesinde, bitkisel yağların renklerinin ağartılmasında, petrolün arıtılmasında, katalizör olarak kullanılır. Bu kil minerali, bentonitin esas yapıcısı, lekeci kilinin veya çamaşırıcı toprağının temel bileşenlerinin taşıyıcısıdır (Alemdar vd., 2000; Penner ve Lagaly, 2000).

1.1.4 Killerin katyon değişirme kapasiteleri

Killerin kristal yapısını oluşturan tetrahedral ve oktahedral yapıların içinde bulunan katyonlar (Si ve Al) birbirleriyle yer değiştirebilirler. Bu yer değiştirmeye izomorf yer değiştirme denildiği daha önce belirtilmişti. Bu yer değiştirmeler sonunda katyonların farklı yük miktarlarından dolayı buldukları yapılarda elektriksel yük dengeleri bozulur ve pozitif yük fazlalıkları oluşur. Bu durum tabakala yüzeylerinin negatif olarak yüklenmesine neden olur. Negatif yükler çevrelerinde bulunan katyonları adsorplarlar. Bu katyonlar elektriksel olarak nötrlenmeyi sağlarlar ve zayıf elektriksel kuvvetlerle tutunurlar. Adsorplanan bu katyonlar ortama eklenen başka katyonlarla yer değiştirebilirler. Bu yüzden bunlara değişebilir katyonlar denir (Şeren, 2000; Alemdar, 2001). Değişebilir katyonlar tabakaların içinde değil yüzeylerinde olduklarından temel yapıda değişiklikler oluşturmazlar (Clark veRhodes, 2000; Quirk ve Marcelja, 1997; Güngör ve Yelkenkaya, 1989; İşçi, 2002).

Kil minerallerinde bulunan değişebilir katyonların miktarı ve cinsi kilin özelliğini ve kolloidallığını etkiler. Bağlı nem, pH, spesifik iletkenlik, geçirgenlik, gözeneklilik, suda şişme kapasitesi, rehidrasyon hızı, disperse olabilme derecesi, partikül dağılımı gibi özellikler kilin net yük miktarına ve değişebilir katyonların cinsine bağlıdır (Şeren, 2000; Yalçın, 2001; Alemdar, 2001).

Killerin değişebilir katyonlarının miktarı 100 gr kuru kil numunesi için ölçülür. Ölçüm birimi miliekivalanttir. Bentonit için değişebilir katyon kapasitesi 80–150 miliekivalanttir (Şeren, 2000; Alemdar, 2001).

Killerde katyon değişiminin nedenleri 3 ana maddeyle özetlenebilir:

- 1) Silika-alümina birimlerinin kenarlarındaki kırık bağlar, değişebilir katyonlarla dengelenmiş olan doyurulmamış yükler oluştururlar. Tanecik boyutu küçüldükçe kırık bağ sayısı ve buna bağlı olarak katyon değiştirme kapasitesi artacaktır.
- 2) Örgü içi yer değiştirme ile örgü içinde dengelenmemiş yüklerin çoğu adsorplanmış katyonlarla dengelenmiştir.
- 3) Açıktaki hidroksillerin hidrojeni değişebilir katyonlarla yer değiştirebilir (Sabah vd., 2002).

1.1.5 Killerin anyon değiştirme kapasiteleri

Killer genellikle toprak alkali metaller aracılığıyla anyon değiştirme reaksiyonlarını sağlarlar. Değişebilen anyonlar, SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- şeklinde gözlenmiştir (Kayıkçı, 1989). Katyon değişimi kapasitesi/ anyon değişimi kapasitesi oranı (ADK) dağılımı; montmorillonitte 6,7; kaloinitte 0,5; illitte ise 2,3'dür (Tunalı, 2003). Çizelge 1.4.'te bazı kil minerallerine ait ADK değerleri sıralanmıştır.

Çizelge 1.4. Anyon değişim kapasitelerine (ADK) göre kil mineralleri (Gregory, 1989)

Mineral Adı	ADK (meq 100 g ⁻¹)
Montmorillonit	23,0 -31,0
Beidellit	21,0
Nantronit	12,0 – 20,0
Saponit	21,0
Vermiküllit	4,0
Kaolinit	6,6 – 13,3 – 20,2

*pH =7

1.1.6 Killerin şişmesi

Bugün genel olarak kilin yüzeyindeki suyu tutan iki mekanizmadan söz edilmektedir: Bu mekanizmalardan biri kilin yüzeyinde adsorbe edilen suyun, su molekülünün dipol özelliğinden ileri geldiğini öne sürer. Buna göre negatif yüklü kil yüzeyinde, suyun pozitif ucu kile doğru gelir ve negatif taraf ise dışarıya doğrudur. Böylece diğer su molekülleri de birbirleri üzerinde yer alırlar. Kil yüzeyinde suyu tutan ikinci mekanizma ise değişebilen katyonların mobilitesidir. Katyonlar negatif kil yüzeyinden uzaklaşamayacaklarından suyu çekerler, bu nedenle değişebilen katyonlar kil-su sisteminde önemli yer tutar (Güngör ve Yelkenkaya, 1989; Quirk ve Marcelja, 1997).

Örneğin, montmorillonitlerde basal boşluğun genişlemesinin büyüklüğüne bağlı olarak iki tip şişme olur. Bunlar kristalsi ve ozmotik şişmedir. Kristalsi şişme su moleküllerinin birim tabakalar arasına girmesi sonucunda oluşur (Van Oss ve Giese, 1995). Adsorplanan su moleküllerinin birinci tabakası hegzagonal yapıdaki oksijen atomlarına hidrojen bağları ile bağlanması ile oluşur (Hendricks ve Jefferson, 1938). Değişebilir katyon olarak Na^+ , Li^+ gibi hidratlı katyonlara sahip olan montmorillonitler 30-40 Å'a kadar şişerler hatta bu bazen yüzler mertebesine kadar çıkabilir. Bu tip şişme ozmotik şişme olarak adlandırılır (Fukushima, 1984).

1.2. Kolloidler

1.2.1 Kolloidal parçacıklar

Kolloidal dispersiyon açıklanmaya çalışıldığında, çoklukla kararlılık ve/veya stabilite terimleri kullanılmaktadır. Kararlılıktan kasıt bahsi geçen malzemenin (kolloid maddenin) filtrelenme veya çökmeye karşı gösterdiği dirençtir. Kolloid maddenin kararlılığı (stabilitesi) ise; tane boyutuna, elektriksel özelliklerine ve kimyasal yapısına bağlıdır. Bunların dışında; dispersiyon ortamının kimyası (iyonik gücü, pH ve organik içeriği) da bu kararlılığı etkiler. Kolloidleri sistemden uzaklaştırmak için öncelikle kararsızlaştırılmaları gerekmektedir. Kolloidlerin sahip olduğu yüzey alanı/kütle rasyoları oldukça büyüktür. Başka bir deyişle kolloidal maddelerin hareketlerinde yüzey alanları daha belirleyicidir (Eckenfelder, 1989).

1.2.2 Kolloidlerin özellikleri

Kolloidal partiküllerin kütlesi, yerçekimi etkisini ihmal edebilecek kadar küçüktür [1nm (10^{-7} cm)-0.1nm (10^{-8} cm)] (Eckenfelder, 1989).

Kolloidal sistemler genellikle heterojen sistemler olup, temel fizik ve kimya yasaları gerek kütesel gerekse moleküler seviyede olsun kolloidal sistemlere uygulanabilir (Gönül, 2000).

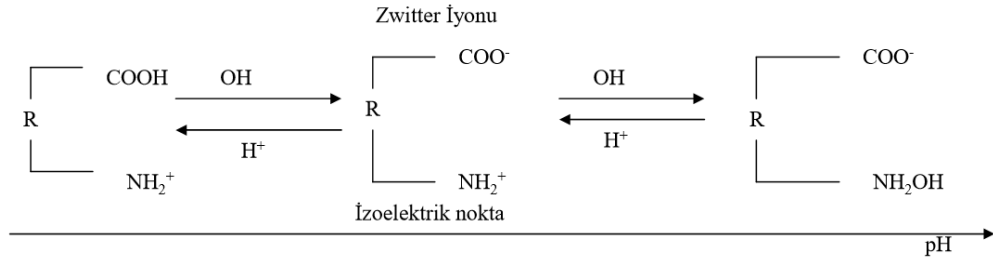
Katı taneciklerin meydana getirdiği kolloidlerin; buldukları ortamdaki sıvı moleküllerine karşı ilgileri ayırt edici özelliklerindedir. Su moleküllerine karşı ilgili olanlar hidrofilik, tam aksi durumdakiler ise hidrofobik kolloid olarak isimlendirilir (Tunay ve Kabdaslı, 1996). Kolloidlerin bu şekilde sınıflandırılmasında, parçacık çevresinde polar özellik taşıyan –OH, COOH ve NH₂ gibi grupların varlığı etkili olmaktadır.

Hidrofilik (su sever) özellikteki partikülün etrafını çevreleyen su tabakası “hidrasyon suyu” veya “bağlı su” olarak adlandırılır. Hidrofilik kolloidler, kendilerine bağlı su ile birlikte daha büyük parçacık halinde hareket ederler. Buna karşın hidrofobik (su iter) kolloidler ise kendilerini saran bir bağlı su tabakasına sahip değildirlir.

Kolloidler çoğunlukla, hareketlerine etki eden elektrik yükleri taşımaktadırlar. Parçacıkların yüzeylerinde yer alan bu yüklerin sebep olduğu elektriksel bir alan meydana gelmektedir. Bahsi geçen yüklere “birincil yük” denilmektedir. Bu yüklerin (birincil yük) oluşma sebepleri:

1. Parçacıkları meydana getiren moleküllerin uç kısımlarında yer alan reaktif grupların iyonik açıdan aktifleşmesi
2. Dağınık şekilde su içinde yer alan iyonların bazılarının adsorbsiyon yolu ile kolloid üzerine yapışması
3. Çözünme

Hidrofilik özellik taşıyan kolloid parçacıklar üzerinde yer alan birincil yükler, “–COOH” ve “NH₂” gibi polar grupların su içinde ayrışmaları ile oluşur.



Şekil 1.7. Ph artışı ile zwitter iyonu ilişkisi

pH değeri belirli bir noktaya (izoelektrik nokta) ulaştığında; bahsi geçen gruplar iyonize olurlar. “Zwitter İyonu” olarak adlandırılan bu molekül nötr durumda açığa çıkar.

İzoelektrik nokta sonrasında pH’ın artışı hidrate haldeki amino gruplarının iyonizasyonunu zorlar ve bu sayede tanenin negatif yük kazanmasına sebep olur. pH’ın düşmesi ise, karboksilik grubun iyonizasyonunu zorlar ve bu sayede tanenin pozitif yük kazanmasına sebep olur.

Hidrofobik (su iten) parçacıkların birincil yükleri ise üzerinde adsorbladıkları iyonlara bağlı olarak değişir. Bahsi geçen adsorbsiyonunun belli bir sistematiği yoktur. pH’da meydana gelen değişikliklere bağlı olarak ortaya çıkan H^+ ve OH^- iyonlarının adsorbsiyonu sonucunda birincil yükler meydana gelebilmektedir.

1.2.3 Kolloid türleri

Maddenin sıvı, gaz ve katı formlarına göre çeşitli kolloidler meydana gelebilir. Gaz formunda oluşan kolloidlerin başlıcaları; sis, smog ve dumandır. Sıvı ortamda oluşan kolloidler; katı-sıvı, sıvı-sıvı (emülsiyon), gaz-sıvı (köpük) olarak meydana gelirler. Katı – sıvı kolloid ortamlar genellikle iki şekilde incelenir:

1. Ortamın su veya yağ olmasına bağlı olarak yağ sever (lipofilik) ve su sever (hidrofilik) kolloidler sıvılara kuvvetle bağlı katılardan oluşur.
2. Ortamın su veya yağ olmasına bağlı olarak yağ sevmeyen (lipofobik) ve su sevmeyen (hidrofobik) kolloidler. Bu kolloidlerin taşıdıkları elektrik yükü önem arz eder.

Kolloidler ile yapılan çalışmalarda, stabilize hallerini bozarak birleşmeye uygun duruma sokmak (destabilizasyon) temel amaçtır (Tunay ve Kabdaslı, 1996).

1.2.4 Kolloidal parçacıkların yüzey yüklerinin oluşma mekanizması

1.2.4.1. Elektriksel çift tabaka

Elektriksel Çift Tabaka Modeli, belli bir yüke sahip taneciklerin çevreledikleri iyonik çevre ile olan ilişkilerini ve elektriksel itme kuvvetlerinin oluşma mekanizmalarını açıklamak için kullanılmaktadır. Kolloidal parçacıkların kararlılığının, taşıdıkları yüzeyel elektrik yüküne bağlı olduğu bilinmektedir. Nötr olan bir ortamda birbirine zıt ve değer olarak eşdeğer yükler yer almalıdır. Kolloid çözeltisi içinde yer alan zıt yüklere sahip bölgeler adsorbsiyon esnasında ortaya çıkarlar (Eckenfelder, 1989).

Kolloid içinde yer alan tek bir tanecik üzerinde çalışılır ve taneciği çevreleyen iyonların etkilerini kaybettikleri varsayılarak model anlaşılmasına çalışılırsa taneciğin elektriksel çift tabaka ile çevrelediği gözlemlenecektir. Kolloidi oluşturan taneciklerin taşıdıkları yüke göre taneciğin etrafı Coulomb Kanunu gereğince bu yüke zıt yük taşıyan iyonlarla (Counter iyonlar) çevrelenecek ve zıt yüklü iyonların derişimleri bu bölgede daha yüksek olacaktır. Zıt yüklü iyonlarla çevrili bulunan bu alana Sabit Tabaka veya Stern Tabakası adı verilir (Mollah vd., 2001; Liang vd., 2007; Hunter, 1981; Atak, 1974).

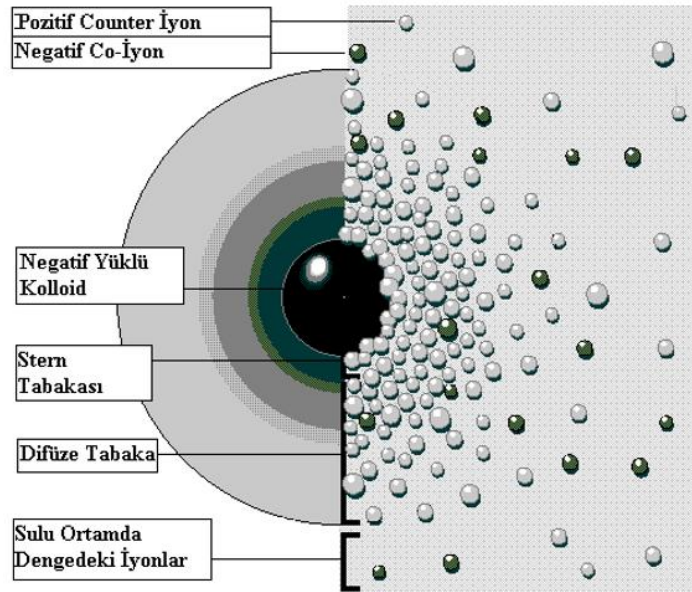
Tanecik yakınında tanecik ile aynı yüke sahip iyonlar (co iyonlar) geri püskürtüldüğü için, tanecik yakınında konsantrasyonları çok düşüktür. Tanecikten uzaklaştıkça elektriksel çekim gücü azalacağından ve counter iyonlarının kendileri ile aynı yükü taşıyan iyonları püskürtüp yaklaşmalarını engelleyeceği için; tanecikle zıt yüklü iyonların aralarına tanecik ile aynı yüke sahip iyonlar (co iyonlar) da karışacak ve zıt yüklü iyonların derişimi azalırken aynı yüklü iyonların derişimi artacaktır. Böylece tanecikten uzaklaştıkça elektriksel potansiyel azalarak bir noktada sıfır değerine ulaşacaktır. Elektriksel potansiyelin sıfır olduğu bu noktaya İzoelektrik Nokta; Stern Tabakası'ndan İzoelektrik Nokta'ya kadar olan ve dinamik dengenin sağlandığı kısım da Difüze Tabaka veya Dağınık Tabaka denilir. Tanecik yüzeyinden uzakta bu tabakanın yük yoğunluğunu, o noktadaki iyonların (+,-) konsantrasyonlarındaki

değişim belirler. Tanecik yakınında yük yoğunluğu en fazla iken tanecikten uzaklaştıkça zıt yüklü iyonların bir araya gelmesiyle azalır (Anonim, 1993).

Tanecik yüzeyinde zıt yüklü iyonların bağlanmasıyla oluşan Stern Tabakası'nın, yüklü ortam oluşturan Difüze Tabaka ile çevrenmesi sonucu oluşan tabakaya Elektriksel Çift Tabaka ismi verilir. Bahsi geçen alanlar dışında tanecik yüzeyi yakınında tanecik ile beraber hareket etmekte olan sınır düzlemi yer almaktadır. Bu sınır düzlemi de Kesme Düzlemi olarak adlandırılmaktadır. Açıklanan Kesme Düzlemi ile İzoelektrik Nokta arasındaki potansiyel farkına da Zeta Potansiyeli denilir (Kelly ve Spottiswood, 1982; Atak, 1974).

Şekil 8 de, elektriksel çift tabakanın sol kısmında yer alan tanecik (kolloid) etrafındaki iyon yoğunluğunun değişimi, sağ kısmında da pozitif ve negatif iyonların yüklü tanecik (kolloid) çevresindeki tabakalaşmaları gösterilmiştir (Anonim, 1993).

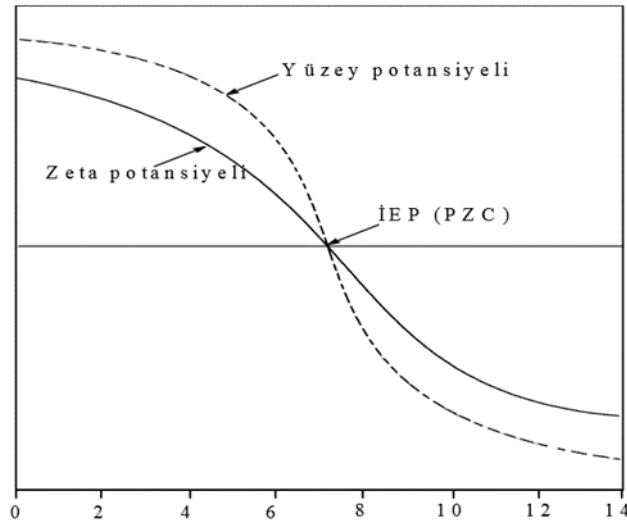
Elektriksel çift tabakanın varlığı, yüklü bir yüzeyin çevresinde yer alan elektriksel potansiyel değişiminin izahına ve birbiriyle temasta olan kolloidal taneciklerin hareketlerine ilişkin bilgiler sunması açısından önemlidir. Kolloid taneciğin etrafında bulunan çift tabakanın kalınlığı, elektriksel çekim kuvvetleri, difüzyon ve kolloidin iyon konsantrasyonuna göre değişkenlik göstermektedir (Mollah vd., 2001).



Şekil 1.8. Kolloid etrafında yük yoğunluğu değişimi (Anonim, 1993)

1.2.4.2. Zeta potansiyeli

Yüklü bir kolloid taneciğinin ve tanecik etrafında yer alan zıt yüklü iyonların oluşturduğu tabakalaşma, difüz tabakaya karşı elektriksel potansiyel oluşmasına sebep olur. Bahsi geçen potansiyel yüzeyde en yüksek değerinde olup yüzeyden uzaklaştıkça sürekli azalır ve difüz tabakanın dışında sıfır değerine doğru yaklaşır. Tanecik yüzeyinden uzaklaşılması ile zeta potansiyeli stern tabakasında doğrusal olarak difüz tabakada ise üstel olarak azalarak sıfıra yaklaşır (Anonim, 1993). Katı yüzeylerinin ölçülebilen potansiyelleri veya shear düzlemindeki potansiyelleri zeta potansiyeli (elektrokinetik potansiyel) olarak ifade edilir (Kelly ve Spottiswood, 1982; Atak, 1974). Zeta potansiyeli, katıların yüzeyindeki yüzey potansiyelinin ölçülememesine karşın yüzey ve çözelti arasındaki fark olması sebebiyle önem kazanmaktadır. Zeta potansiyeli, taneciğin shear düzlemindeki elektriksel potansiyel olması sebebiyle her zaman yüzey potansiyelinden daha küçük bir değere sahiptir (Kelly ve Spottiswood, 1982). Zeta potansiyeli, çözeltinin pH değerine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir (Şekil 1.9.) (Kelly ve Spottiswood, 1982; Atak, 1974). İzoelektrik noktada yani zeta potansiyelinin sıfır olduğu noktadaki pH, pH_{iep} olarak adlandırılır (Atak, 1974; Anonim, 1993).



Şekil 1.9. Bir mineral-çözelti ara yüzeyinde yüzey potansiyeli ve zeta potansiyelinin pH ile değişimi

Zeta potansiyeli değeri, taneciğin çevresinde yer alan difüz tabakanın büyüklüğünü belirlemek açısından önemlidir. Böylece kolloidal sistemlerin özelliklerinin daha kolay anlaşılıp kontrol edilmelerine, sistemi oluşturan koloidlerin taşıdıkları elektriksel yüklerin veya potansiyellerinin tespitine hizmet eder. Kolloidal sistemlerin akış özelliklerinin, taneciklerin kararlılığının ve sistemi oluşturan tanecikler arasındaki etkileşim enerjisinin tayini potansiyel dağılımı ile açıklanmaktadır. Yüksek zeta potansiyeli, agregat oluşumlarını engelleyerek kolloidal süspansiyonların kararlı olmasını sağlar (Hunter, 1993).

1.2.4.3. Sıfır yük noktası

Aynı elektrolit çözeltilerinin değişik konsantrasyonlarındaki yüzey yükü ve pH değerlerinin kesiştiği noktaya sıfır yük noktası denilir. Bu noktada yüzey yükü destekleyici elektrolit konsantrasyonundan bağımsız olmaktadır. Bahsi geçen nokta, katılar için önemli bir özelliktir. Sıfır yük noktasının değeri, ön işlem metotları ile içerdiği safsızlığa bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Sıfır yük noktası, nötralleşme ısı ve inversiyon ısı gibi yüzey termodinamik özellikleri ile de ilişkilidir (Atak, 1974; Anonim, 1993).

1.2.4.4. Spesifik iyon adsorpsiyonu

Elektriksel çift tabakada yer alan dengeleyici iyonlar, potansiyel tayin edici iyonların kemisorpsiyonundan (Kimyasal bağlarla yüzeysel tutunma reaksiyonu) sonra mineral yüzeyine gelip tutunan bütün iyonlar olabilir. Eğer dengeleyici iyonlar sadece elektrostatik çekim ile adsorplanırlarsa bunların çözeltideki kaynağı indifferent elektrolitler olarak adlandırılır. Eğer dengeleyici iyonlar mineral yüzeyine karşı özel bir ilgiye sahipse, bunlar spesifik olarak adsorplanmış iyonlar olarak adlandırılır. Spesifik olarak adsorplanmış iyonlar yüzeyde kuvvetli bir şekilde tutunurlar. Çünkü kovalent bağ oluşumu ve solvasyon etkileri gibi olaylar meydana gelir. Hidrate olmuş çok değerlikli metal katyonları ve bunların hidroksi kompleksleri ile bazı flotasyon kollektörlerinin adsorpsiyonu spesifik adsorpsiyonun bazı örnekleridir (Kelly ve Spottiswood, 1982; Anonim, 1993).

Spesifik olarak adsorplanmış iyonlar zeta potansiyelinin işaretini tersine çevirebilme kabiliyetine sahiptirler. Aksine indifferent elektrolitler ve iyonlar zeta potansiyelinin değerini sadece sıfıra indirgeyebilirler. Bir yüzeyde iyonların spesifik olarak adsorplanıp adsorplanmadığı şu iki etkiye bakılarak karar verilebilir:

1. Spesifik adsorpsiyon iyon konsantrasyonu arttırıldığında sıfır yük noktasında bir kaymaya sebep olur.
2. Spesifik olarak adsorplanmış iyonlar yeterince yüksek konsantrasyonda iseler zeta potansiyelinin işaretini değiştirirler (Kelly ve Spottiswood, 1982; Anonim, 1993).

1.2.4.5. Potansiyel tayin eden iyonlar

Bir çözelti veya su içinde yer alan katı tane yüzeyinin elektriksel bir yük kazanması, potansiyel tayin eden iyonlar sayesinde oluşmaktadır. Tane yüzeyi ile zıt işaretli olan iyonlar tane yüzeyi yakınında toplanarak, tane yüzey elektrik yükünü dengelemeye çalışacaklardır. Tanecik yüzeyi yakınında, katı-sıvı ara yüzeyinde toplanan bu iyonlara dengeleyici iyonlar (counter ions) adı verilir (Atak, 1974; Anonim, 1993).

Bu dengeleyici iyonların yüzey civarında artan konsantrasyonları yüzeyden uzaklaştıkça azalarak çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir. Dengeleyici iyonların yüzeye toplanması ile mineral yüzeyi potansiyeli yüzeyden uzaklaştıkça azalır. Kimyasal dengeye erişildiğinde, katı yüzeyindeki elektrik yükü difüz tabakadaki iyonların meydana getirdiği elektrik yükü ile dengelenmiş olacaktır. Yani mineral yüzeyi potansiyeli sıfıra inecektir (Atak, 1974; Anonim, 1993).

Stern modeline göre, dengeleyici iyonlar mineral yüzeyine kendi boyutları veya hidratasyon kütlelerinin müsaade edeceği kadar yaklaşabilir. Yüzeye komşu dengeleyici iyonların yük merkezi boyunca geçen düzlem, Stern düzlemi olarak tanımlanır. Stern düzlemi katı yüzeyine hemen hemen bir molekül kalınlığı mesafede olduğu düşünülen hayali bir düzlemdir. Burada bulunan dengeleyici iyonlar, yüzey potansiyelini doğrusal olarak azaltırlar. Stern tabakasına komşu olan tabaka, dengeleyici iyonların difüz tabakası olup, Gouy, Gouy-Chapman veya Shear tabakası olarak da adlandırılmaktadır. Difüz tabakasında potansiyel azalışı doğrusal olmayıp, üssel olarak azalarak sıfıra düşer; yani iyon konsantrasyonu yüzeyden uzaklaştıkça azalarak çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir (Atak, 1974; Anonim, 1993).

1.2.4.6. İzoelektrik nokta

Daha önce belirtildiği üzere zeta potansiyeli, yüzey yük yoğunluğu ve çift tabaka kalınlığı ile ilişkilidir. Yüzey yük yoğunluğu da potansiyel belirleyici iyonların konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Genellikle H^+ iyonu potansiyel belirleyici iyon olduğundan zeta potansiyeli pH'a bağlıdır. Zeta potansiyeli düşük pH değerleri için pozitif ve yüksek pH değerleri için negatiftir. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu pH, koloidal taneciğin izoelektrik noktası olarak adlandırılır ve bu noktanın elektrolit konsantrasyonundan bağımsız olması, sistemdeki elektrolitin bir indifferent elektrolit olduğunu gösterir. Elektrolit iyonlarının spesifik adsorpsiyonu yok ise o zaman iç tabaka yoğunluğu sıfırdır ve yüzey yükü sadece çift tabakanın difüz kısmındaki iyonlar ile dengelenir. Bu durumda izoelektrik nokta yüzeyin sıfır yük noktası ile aynı anlamdadır. Farklı tuz konsantrasyonlarındaki titrasyon eğrileri izoelektrik noktaya karşılık gelen bir pH'da kesişim gösterirlerse o zaman izoelektrik nokta ve sıfır yük noktasının aynı olduğu ve tuzun spesifik olarak adsorplanmadığı söylenebilir (Atak, 1974; Anonim, 1993).

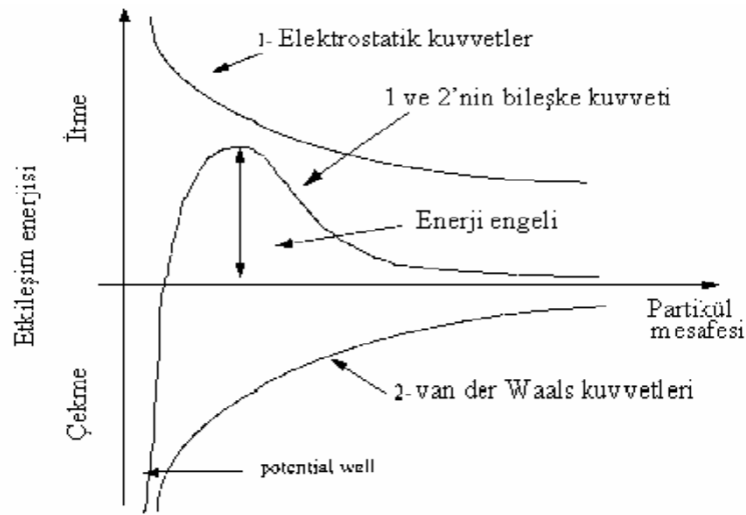
1.2.4.7. Kolloidin denge durumu

Koloidal yapıların stabiliteelerini korumaları, dengeli olduklarını ve çökeltilmelerinin zor olduğunu gösterir. Bu durumda koloidal sisteme etki eden elektrostatik çekme ve itme kuvvetlerinin dengede olduğundan bahsedilebilir. Suda tanecikler çözülmüş, askıda ve kolloid tanecikler olmak üzere üç halde bulunurlar. Çözülmüş tanecikler buldukları çözelti içinde homojen yayılırlar. Kolloidler, katı veya sıvı taneciklerin su içinde dağılması ile oluştuğu ve tane boyutları çok küçük olduğu için çok düşük çökme hızına sahip olup, sudan çöktürülerek kısa sürede ayrıştırılmazlar. Kolloidin stabilitesi, bulunduğu ortamdan ayrılmaya karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanır ve ne kadar yüksek stabilite mevcutsa süzme, çöktürme tarzı yöntemlerle ayrıştırılması o kadar güçleşir (Tunay ve Kabdaslı, 1996).

Genel olarak koloide etki eden çekme kuvvetleri moleküller arasındaki Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır. Tanecik üzerindeki Van der Waals kuvvetleri, taneciğin yüzeyinden uzaklaştıkça azalma göstermektedir. Tüm moleküller ve kolloidler, yükleri ve bileşimleri ne olursa olsun bir çekim kuvvetine sahiptirler. Bu

çekim kuvvetinin büyüklüğü; taneciğin yoğunluğunun ve bileşiminin bir fonksiyonu olup, sulu fazın bileşiminden bağımsızdır. Bunun yanı sıra kolloidlerin su içindeki Brownian hareket tarzlarından oluşan kinetik enerji sebebiyle de tanecikler birbirlerini çekmeye çalışırlar (Hunter, 1993; Kuş, 2015).

Taneciklerin birbirlerini itme kuvvetinin açığa çıkmasının sebebi, aynı yükü taşıyan iki kolloidin beraber olduklarında birbirlerini itmeye çalışmalarıdır. Bahsi geçen itme kuvvetleri, sistemin hidrofobik veya hidrofilik olmasına göre değişkenlik arz eder. Şöyle ki; hidrofobik sistemlerde zeta potansiyelinden meydana gelen kuvvetten bahsedilirken, hidrofilik sistemlerde buna ek olarak taneciği çevreleyen bağlı su kütlelerinin de etkisi bulunmaktadır. Bağlı su kütlesi elektriksel bir yalıtkan gibi davranarak taneciklerin birbirlerine yaklaşmalarına engel teşkil eder (Kuş, 2015).



Şekil 1.10. Parçacıklar arasında etkili olan net kuvvetin uzaklığa bağlı değişimi (Kuş, 2015)

Taneciklere etkin eden bu kuvvetlerin sonucu olarak, tanecikler birbirine yaklaştığında itme kuvvetleri artarken, enerji engelini aşmaya yetecek kadar yakınlaştığında ise van der waals kuvvetleri etkin duruma geçerler.

1.2.4.8. Kolloidlerin destabilizasyonu

Kolloidlerin destabilizasyonunda farklı mekanizmalar söz konusudur. Bunlar; çift tabakanın sıkılaştırılması, adsorbsiyon ve yük nötralizasyonu, çökelek içinde tutma ve adsorbsiyon - tanecikler arası köprü oluşumudur.

Kolloidlerin destabilizasyonunu gerçekleştirmek için öncelikle, zeta potansiyelleri azaltılmalıdır. Kolloidlerin zeta potansiyelini azaltmanın bir yolu, sistemin pH'ını izoelektrik noktaya ayarlamakla mümkün olmaktadır. İzoelektrik noktada birincil yük sıfırdır ve zeta potansiyelini oluşturmak üzere çift tabaka mevcut değildir.

Zeta potansiyelini azaltmak için izlenecek bir diğer yol ise, kolloidler ile zıt yüklü iyon veya kolloidlerin sisteme ilavesidir. Böylece kesme düzlemindeki yük yani zeta potansiyeli düşer. Yumaklaşma, sabit veya dağınık tabakalarda zıt yüklü iyonların çoğalması ile gerçekleşir. İyonlarla yumaklaşmada eklenen iyonun değeri önemlidir.

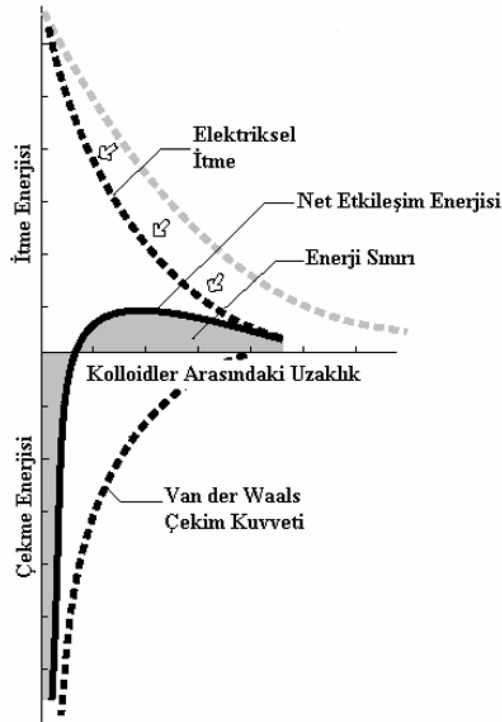
Hidrofilik kolloidler için zeta potansiyelini azaltmaya ilave olarak, taneciği çevreleyen bağlı suyun da uzaklaştırılması gerekir. Bu amaçla yoğun tuz ilave edilir. Bu tuzların en önemlileri SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , I^- anyonlarını içerenlerdir. Suya çok duyarlı olan bu anyonlar kolloidlerdeki bağlı suyu alırlar.

Kolloidal parçacıklar genellikle doğada negatif yüklü olarak bulunurlar. Sahip oldukları yük, taneciklerin birbirlerini iten, etkili birleşme şartlarını zorlaştıran ve bunun sonucunda flokülasyonu engelleyen komşu partiküllere neden olmaktadır (Anonim, 1993). Parçacıkların etrafında yer alan yüklü tabakalar; parçacıklar arasında enerji bariyerinin oluşmasına neden olur. Bahsi geçen parçacıkların çöktürülmesi için enerji bariyerinin elektrik yüklerinin nötralizasyonu ve parçacıkların birbirleriyle çarpışarak indirgenmesini gerektirir. Sonuç olarak, yüklü parçacıklar, sulu çözelti içinde ayrılmış ve disperse olmuş halde yer alırlar. Öte taraftan, eğer yükün önemli bir şekilde indirgenmesi veya elimine edilmesi sağlanırsa, sonuç olarak kolloidler bir araya gelecektir (Anonim, 1993).

Çift tabaka sıkıştırılması, sisteme tuzların eklenmesi ile gerçekleşmektedir. İyonik konsantrasyonun artmasıyla, çift tabaka ve itme enerji eğrisi uzun enerji sınırı ortadan giderilene kadar sıkıştırılır. Partikül birleşimi bu şartlar altında hızlı bir şekilde oluşur.

Çünkü, kolloidler enerji sınırını aşmaksızın Van der Waals kuvvetleri etkin hale gelir (Solak, 2007).

Çift tabaka sıkışması (Şekil 1.11.) ile gerçekleşen flokülasyon kolloidi tuzlama olarak da ifade edilir. Yüksek molekül ağırlığına sahip tuzun ilave edilmesi su arıtımı için pratik olmayan bir tekniktir. Çift tabaka sıkıştırılması itme enerji eğrisini sıkıştırır ve enerji sınırını tamamen elimine eder (Anonim, 1993).



Şekil 1.11. Çift tabaka sıkışması (Anonim, 1993)

Genellikle iyonlar kolloidal tanecik yüzeyine elektrostatik çekim kuvvetleri ile adsorplanırlar. Bu ilk adsorpsiyon tabakası yüzeyde bir yüzey yükünün ya da yüzey potansiyelinin oluşmasına sebep olur. Meydana gelen bu yüzey yükü iki sonuca sebep olabilir. Bunlar:

1. Birbirine yaklaşan iki tanecik arasında bir itme kuvvetinin oluşması,
2. Counter iyonların kolloidal tanecik tarafından çekilmesidir.

Böylece kolloidal tanecikten belli bir uzaklıkta bulunan yüzey yükünü etkin bir şekilde dengeleyen yüklü bir yüzey etrafındaki iyon bulutu çözeltinin iç kısımlarına doğru

genişler. Kolloidal tanecik etrafındaki bu elektriksel çift tabakanın ya da iyon bulutunun kalınlığı, adsorblanan iyonun çözültideki konsantrasyonuna ve değerliğine bağlı olarak değişebilir. İyonların konsantrasyonunun çok yüksek olması çok fazla pozitif iyonun kolloidi nötralleştirmek için mevcut olacağı anlamına gelir. Bunun sonucunda daha ince bir çift tabaka elde edilir. Yani konsantrasyon arttıkça, dengeleyici iyonlar çok daha yoğun olarak yüzey civarında bulunurlar ve elektriksel çift tabakanın kalınlığı azalır (Hunter, 1993). İyon konsantrasyonunun azalması (örneğin seyreltme ile) pozitif iyonların sayısını azaltır ve daha kalın bir çift tabaka elde edilir. Ayrıca dengeleyici iyonların değeri de çift tabaka kalınlığını etkileyecektir. Örneğin alüminyum iyonlarının (Al^{+3}) eş değer konsantrasyonu kolloid yükünü nötralize eden sodyum (Na^+) iyonlarından çok daha fazla etkin olacaktır ve daha ince bir çift tabaka ile sonuçlanacaktır. İyonların konsantrasyonundaki veya değerliklerindeki artış sonucu gözlenen bu olaylar çift tabaka sıkışması olarak tanımlanır (Anonim, 1993).

Bir katının su içerisindeki yüzey yükü aşağıdaki sebeplerden kaynaklanabilir:

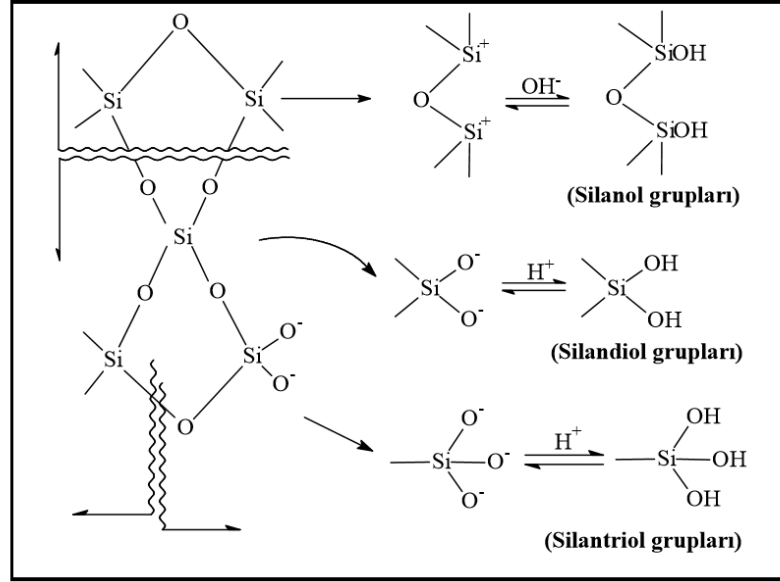
1. Tane yüzeylerindeki karboksil ($-COOH$), hidroksil ($-OH$), amin ($-NH_2$) gibi fonksiyonel grupların iyonizasyonundan,
2. Katının kristal yapısını oluşturan latis iyonlarının tercihli çözünmesinden,
3. Kristal yapının oluşumu sırasında yüksek değerlikli (Si^{+4} gibi) katyonlar yerine düşük değerlikli (Al^{+3} gibi) katyonların geçmesinden,
4. Boyut küçültme işlemleri (kırma, öğütme) sırasında meydana gelen bağ kırılmalarından ve kristal yapı kusurlarından,
5. Süspansiyondaki bir kısım iyonların tercihli adsorpsiyonundan (Çelik ve Ersoy, 2004; Alptekin, 2006).

Özellikle su arıtımı alanında yapılan çalışmalar esnasında, yüzey yükünü ve buna bağlı zeta potansiyelini düşürmek amacıyla enerji sınırı koagülant ilave edilerek azaltılır.

1.2.4.9. Kil cevheri ile oluşturulan süspansiyonlardaki etkileri

Kil minerallerinin boyut küçültme işlemleri sonrasında su vasıtasıyla süspansiyon haline getirildiklerinde ortamda başka iyonlar olmasa da yapılarındaki Al^{+3} , Fe^{+2} veya

Mg^{+2} gibi iyonların suya geçmeleri ve suda bulunan H^+ ve OH^- iyonları sebebiyle; killerin yüzeyleri (-) veya (+) şekilde yüklenir. Şekil 1.12. kil mineralleri üzerindeki kırılmış bağları ve yüzey yükünün oluşumunu göstermektedir (Demirbaş, 2006).



Şekil 1.12. Kil mineralleri üzerinde kırılmış bağlar ve yüzey yükü oluşumu (Demirbaş, 2006)

1.3. Konvansiyonel Yöntemler

1.3.1 Koagülasyon prosesi

Tane boyutu, 1nm (10^{-7} cm) ile 0.1nm (10^{-8} cm) arasındaki taneciklere kolloid denilmektedir. Koagülasyon mekanizması aslında oldukça karmaşık ve birçok etkenin bir arada gerçekleştiği bir prosestir (Abamor, 2008). Koagülasyonun temel işleyiş mekanizması, kolloidal süspansiyonu meydana getiren taneciklerin kendilerine göre zıt yüklü iyonlarla çarpışarak nötralize olmaları ve bunun sonucunda taneciklerin toplanarak beraber çökelmeleridir. Taneciklerin toplanması ise kolloidal taneciklerin net yüzey yüklerinin azaltılıp elektrostatik itme kuvvetiyle sıkışması ile birlikte bir araya gelip yeterli Van der Waals kuvvetiyle tutunup birikmesi ile gerçekleştirilir (Şentürk, 2004). Elektrolitteki zıt yüklerin neden olduğu elektriksel çift tabakanın itme potansiyelindeki azalma, yüzey yükünün azalması ile sağlanır (Abamor, 2008;

Eckenfelder, 1989; Mollah vd., 2001). Bunun için ortama uygun kimyasal maddeler eklenir. Örneğin bu amaç için alum, atıksuların arıtımında geniş uygulama alanı bulmuştur. Kimyasalların ilavesi ile koagülasyonun gerçekleşmesi için olması gereken reaksiyonlar, kimyasalın taneciklerle çabuk temas etmesine bağlıdır. Bunun için öncelikle hızlı karıştırma ünitelerinde kısa bir süre (10 s) karıştırıldıktan sonra, 20-30 dk yavaş karıştırma ile kolloidlerin bir araya gelmesi sağlanır. Böylece çökelebilecek kadar büyürler. Hızlı karıştırmanın hızı ve süresi koagülant maddenin çözültedeki kolloid maddelerle tam etkileşmesini sağlayıp floklar oluşturacak kadar olmalıdır. Yavaş karıştırmanın hızı ise oluşan flokların birleşmesini sağlayacak kadar hızlı, flokların kırılmaması için de yeterince yavaş olmalıdır.

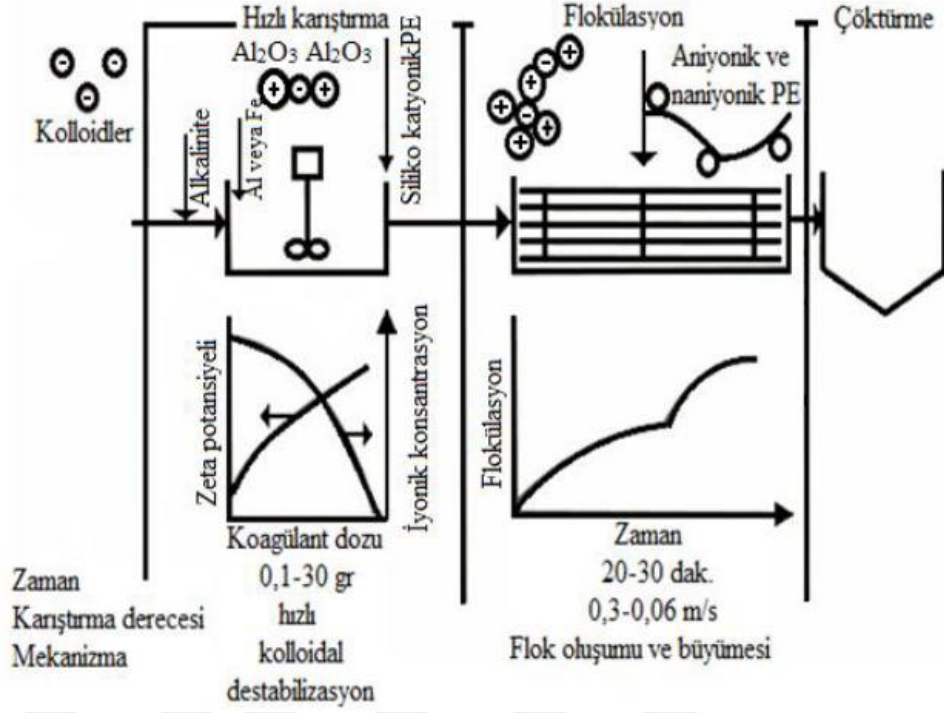
Koagülasyon genellikle süspansiyonda yer alan askıda ve kolloid formdaki istenmeyen atık maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Kolloid parçacıklar kendiliklerinden çökmezler ve klasik fiziksel arıtma yöntemleriyle uzaklaştırılmazlar. Atık sularda yer alan kolloidler, hidrofobik veya hidrofilik özellik taşıyabilirler. Hidrofobik kolloidler (çamur, vs.) sıvı ortama bir yakınlık göstermezler ve elektrolit ortamda kararsız olarak yer alıp, kolayca koagüle olabilirler. Proteinler gibi hidrofilik kolloidlerde ise absorbe olan su, flokülasyonu geciktirir ve bu yüzden etkin bir koagülasyon için özel işleme gerek duyulmasına sebep olurlar (Eckenfelder, 1989).

Sıvı içinde disperse olarak yer alan tanecikler, yüzey elektrik yüküne ve zeta potansiyele sahiptirler (Çelik ve Ersoy, 2004). Kolloid maddelerin taşıdıkları bu elektriksel özellik, itici güç oluşturarak bir araya toplanmayı ve çökmeyi engeller. Kolloid maddelerin kararlılığı itici elektrostatik güçlere, hidrofilik kolloidler durumunda ise koagülasyonu engelleyen su tabakasında çözünmeye bağlıdır. Aynı yüke sahip tanecikler, birbirlerini iterek çökmeden askıda kalabilirler. Tanelerin yüzeyine absorblanmış su tabakaları da benzer bir engel teşkil ederek, taneciklerin yaklaşmasına ve tanecikler arasındaki Van der Waals çekim kuvvetlerinin etkinliğine negatif etki etmektedir (Gregory, 1989). Kolloid taneciklerinin kararlı olması elektrostatik yüklerine bağlı değişkenlik gösterdiği için, flokülasyon ve koagülasyonu sağlamak ancak bu yüklerin nötralizasyonu ile mümkündür. Taneciklerin zeta potansiyelleri, taşıdıkları elektrostatik yükün büyüklüğü ile ilgilidir. Kolloidal bir sistemde stabilizasyonun bozulması ve çökmenin oluşması için zeta potansiyelinin

düşürülmesi gerekmektedir. Ortama ilave edilecek bir kısım koagülantlar ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$) yardımıyla taneciklerin zeta potansiyelleri sıfıra veya sıfıra yakın bir değere indirilip, aralarındaki elektriksel çift tabakadan doğan itme kuvvetleri sıfırlanabilir veya düşürülebilir. Bunun sonucunda koagüle olan tanecikler, yer çekimi etkisiyle çöktürülebilirler.

Koagülasyon prosesi, sisteme ilave edilen koagülantlar aracılığıyla kolloidal parçacıkların destabilizasyonu ve sedimantasyonuna dayanır. Koagülantlar yardımıyla kararlılığı bozulan parçacıkların floklar oluşturmasıyla koagülasyon işlemini flokülasyon takip eder. Bu işlem genel olarak pH ayarlamasını ve demir/alüminyum tuzlarının eklenmesini kapsamaktadır. Koagülasyon-flokülasyon prosesinde etkili ağır metal giderimi için pH aralığı kimyasal çöktürmede olduğu gibi 11-11,5 arasında tutulur. Koagülasyonun en temel avantajları olarak çamur dengesi (kararlılığı), bakteriyel etkisizlik kapasitesi sayılabilir. Bu avantajlara rağmen kimyasal tüketiminden kaynaklanan yüksek işletme masrafı söz konusudur. Çamur hacminin artması tüm dünyayı kapsayan koagülasyon-flokülasyon stratejisinin kullanımını geride bırakmaktadır. Bu problemlerin üstesinden gelmek için elektrokoagülasyon klasik koagülasyondan daha iyi bir alternatif olabilir. Elektrokoagülasyon ile en küçük kolloidal partiküllerin giderimi gerçekleştirilebilir ve daha az çamur oluşur (Kurniawan vd., 2006).

Endüstriyel atık suların genelinde kolloid maddeler negatif yüklü olduğundan atık suya yüksek değerlikli katyon ilavesi ile zeta potansiyeli düşürülmektedir. En uygun koagülasyon şartları, zeta potansiyelinin sıfır olduğu değerde (izoelektrik nokta) gerçekleşir. Etkin bir koagülasyonun ± 0.5 mV zeta potansiyeli aralığının üstünde olduğu tespit edilmiştir. Koagülasyon prosesi Şekil 1.13. de verilmiştir (Eckenfelder, 1989).



Şekil 1.13. Koagülasyon prosesi (Eckenfelder, 1989)

1.3.1.1. Koagülant çeşitleri

Koagülasyon esnasında meydana gelen karmaşık reaksiyonlar sebebiyle öncelikle en uygun pH derecesini ve koagülant dozajını tespit etmek için laboratuvarında Jarrest ve zeta potansiyeli kontrolü çalışmaları yapılmalıdır (Eckenfelder, 1989).

Sıklıkla kullanılan koagülantlar; alum ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), demir klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), alüminyum klorür (AlCl_3), sönmüş kireç ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Mg_2CO_3 , sodyum aluminat (NaAlO_2) ve FeSO_4 'tır. Bunlardan en yaygın kullanılanları aşağıda kısaca tanıtılmaktadır (Çizelge 1.5.).

Alum: Kısaca alum olarak ifade edilen bileşiğin kimyasal formülü $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 'dur. Suda kolayca çözünebilir. Alum ile koagülasyon düşük pH'larda ($\text{pH} < 4$) genellikle yük nötralizasyonu ile gerçekleşirken, nötral pH'larda ($\text{pH} 6-8$) sıyırma (sweep) mekanizmasıyla gerçekleşmektedir. Çünkü düşük pH'larda süspansiyonda bol miktarda serbest Al^{+3} iyonları bulunurken orta ve yüksek pH'larda hidroksilli Al bileşiği olan $\text{Al}(\text{OH})_3$ çökeleği oluşur (Gregory, 1989; Anonim, 1993). Diğer yandan süspansiyona giren alum dozajının da süspansiyon pH'ı üzerinde ve dolayısıyla da çökelek oluşumunda etkili olduğu ve 30 mg/L'den daha yüksek

dozajlarda genellikle sıyırma mekanizmasının etkili olduğu ifade edilmektedir (Anonim, 1993).

Polialüminyum klorit: Polialüminyum klorit (PAK) alüminyum kloritin kontrollü şartlar altında kısmi nötralizasyonu ve polimerizasyonu ile elde edilmektedir (Gregory, 1989). Eğer yük nötralizasyonu ile koagülasyon söz konusu ise PAK kullanımı daha avantajlı olabilir. Yaklaşık kimyasal formülü $[Al(OH)_{15}(SO_4)_{0.125}Cl_{1.25}]_n$ 'dir (İpekoğlu, 1997).

Demir Klorit ve Demir Sülfat: Klorürlü bileşikleri $FeCl_3$ veya $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ve sülfatlı olanları ise $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ kimyasal formülüne sahiptir ve genellikle granül halde üretilir. Suda yeterli tabii alkanite yoksa suya sönmüş kireç eklenir. Optimum pH 4-12'dir. Alume oranla kullanımı daha azdır.

Hızlı karıştırma tanklarında, koagülant maddeleri uniform şekilde karıştırmak ve askıda katı maddelerle kimyasalları yeterli şekilde temas geçirmek için mekanik karıştırıcılar kullanılır. Enerji tüketimini ve işletim giderlerini düşürmek için bazı tesislerde perdeli hidrolik karıştırma yapıları da kullanılır.

Çizelge 1.5. Kimyasal koagülant uygulamaları (Delipınar, 2007)

Kimyasal proses	Dozaj mg/l	pH	Açıklama
Kireç	150-500	9-11	Kolloid koagülasyonu ve fosfor giderimi. Düşük alkalinite, yüksek ve değişken fosfor. Temel reaksiyonlar: $Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O$ $MgCO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + CaCO_3$
Alum	75-250	4,5-7	Kolloid koagülasyonu ve fosfor giderimi. Yüksek alkalinite, Düşük ve kararlı fosfor. Temel reaksiyonlar: $Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4$
FeCl ₃ , FeCl ₂	35-150	4-7	Kolloid koagülasyonu ve fosfor giderimi.
FeSO ₄ .7H ₂ O	70-200	4-7	Yüksek alkalinite, düşük ve kararlı fosfor. Çıkış suyunda bir miktar demirin olmasına izin veriliyorsa veya kontrol edilebiliyorsa. Ekonomik atık demir kaynağı varsa (çelik end.). Temel reaksiyonlar: $FeCl_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3HCl$
Katyonik Polimer	2-5	Fark yok	Kolloid koagülasyonu veya metalle birlikte koagülasyon yardımcı olarak. İnert kimyasal birikimi istenmediğinde,
Anyonik ve bazı iyonik olmayan polimerler	0.25-1	Fark yok	Flokülasyon ve çöktürme hızını arttırmak için yardımcı olarak ve filtrasyon için flokları güçlendirmek için.
Ağartıcılar ve kil	3-20	Fark yok	Çok seyreltik koloidal karışımları bağırılaştırmak için.

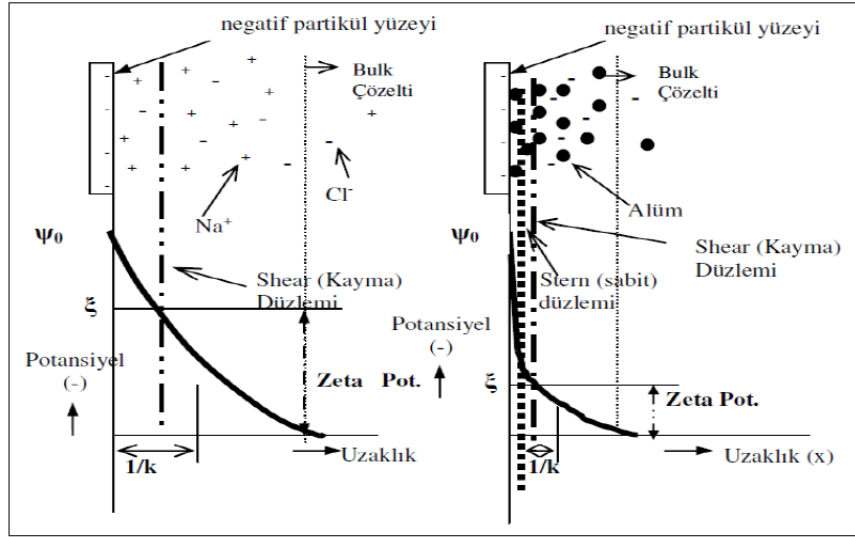
1.3.1.2. Koagülasyon mekanizmaları

Temel olarak iki çeşit koagülasyon mekanizmasından söz edilebilir. Bunlar:

1. Yük nötralizasyonu ile koagülasyon
2. Süpürme koagülasyonu (Sweep coagulation)

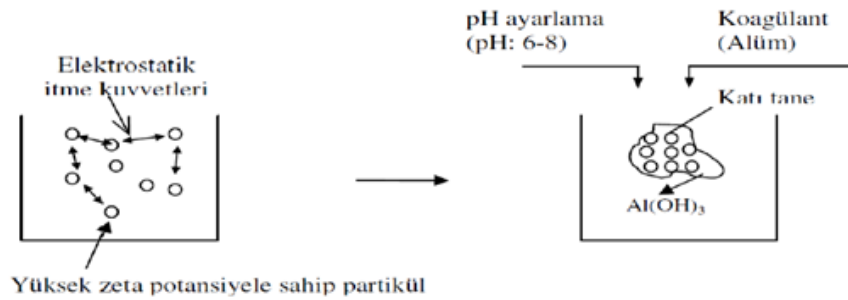
Yük Nötralizasyonu ile Koagülasyon: Kil tanecikleri su içerisinde negatif bir yüzey yüküne ve zeta potansiyele sahiptir. Sisteme koagülant (örneğin alum, Al₂(SO₄)₃.18H₂O) eklendiği zaman, sistemin pH'ına da bağlı olarak oluşan serbest haldeki Al⁺³ iyonları hem tane yüzeyindeki negatif yük merkezlerine adsorplanarak (yük nötralizasyonu) hem de taneciğin elektriksel çift tabakasını bastırarak

taneciğin zeta potansiyelini düşürür (Şekil 1.14.). Zeta potansiyeli düşen veya sıfır olan taneciklerin itme gücünün de azalması sonucunda tanecikler arasındaki Van der Waals çekim kuvvetleri etkin hale gelerek taneciklerin topaklanması sağlanır.



Şekil 1.14. Yük nötralizasyonu ile koagülasyon (Alptekin, 2006)

Süpürme Koagülasyonu (Sweep Coagulation): Yukarıda açıklanan yük nötralizasyonu ve elektriksel çift tabakanın bastırılması mekanizmalarından hariç olarak koagülantların (alum gibi) neden olduğu bir başka mekanizma daha vardır. Alum özellikle bazik ve nötral pH'larda $Al(OH)_3$ gibi suda çözünmeyen çökelekler meydana getirmektedir. Bu çökelekler oluşurken taneleri de beraberinde tutarak bir arada çökürlür (Şekil 1.15.). Buna sıyırma veya süpürme anlamına gelen "sweep" koagülasyon denilmektedir (Gregory 1989).



Şekil 1.15. Süpürme koagülasyonu

1.3.2 Flokülasyon prosesi

Daha önce açıklandığı üzere koagülanlar yardımıyla kararlılığı bozulan parçacıkların floklar oluşturmasıyla koagülasyon prosesini flokülasyon prosesi takip edecektir. Süspansiyon içinde yer alan katı taneciklerin flokülasyonu farklı yöntemlerle gerçekleştirilebilir. Bunlar:

Partiküller Arası Çarpışmalar: Süspansiyon içinde yer alan tanecikler birbirlerine yeterli derecede yaklaştıklarında Van der Waals çekim kuvvetleri itme kuvvetlerinden daha çok etkin olur. Süspansiyonun karıştırılması, taneciklerin birbirlerine çok yakınlaşmasına ve hatta çarpışmasına sebep olarak, doğal flokülasyonu meydana getirir. Fazla karıştırma salkımlar arasında zayıf olan bağları koparabileceğinden zararlıdır. Karıştırmanın uygun bir hızda olması gereklidir. Bu şekilde meydana gelen flokülasyon sınırlı bir derecede gerçekleşmektedir (İpekoğlu, 1997).

Elektriksel Şarjların Azaltılması: Koagülasyonun gerçekleşmesi için taneciklerin zeta potansiyelinin düşürülerek itme kuvvetlerinin azaltılmasının sağlanması gerekmektedir. Bu yöntemde süspansiyon içindeki taneciklerin taşıdıkları yüklere zıt işaretli iyonlar ilave edilerek yüzey şarjları nötralize edilmeye çalışılır. Bu işlem genellikle NaCl, CaCl₂, Al₂(SO₄)₃ gibi inorganik tuzlar kullanılarak gerçekleştirilir. Tuzların eklenmesiyle, süspansiyon içinde Na⁺ Ca⁺² Al⁺³ gibi katyonlar artarak negatif elektrik yükü taşıyan tanecikler üzerinde absorbe olup, zeta potansiyelini düşürmekte ve koagülasyon gerçekleşmektedir. İlave edilen iyonların floküle etme yetenekleri değerlilikleri ile orantılıdır. Çünkü yüksek değerlikli katyonlar düşük konsantrasyonlarda da tanecik yüzeyine daha kolay absorbe olabilirler (İpekoğlu, 1997).

Koagülant ilavesinde dozaja dikkat edilmesi gereklidir. Yüksek dozaj, aşırı pozitif yük oluşması ile sistemin dengesini bozup tersine çevirebilir (İpekoğlu, 1997).

Polimer Molekül Köprüsü ile Flokülasyon: Suda çözünen çok yüksek molekül ağırlıklı sentetik organik polimerlerle gerçekleştirilen flokülant çeşididir. Bahsi geçen polimerlerin her iki ucu da taneciklere absorbe olarak bir köprü meydana getirirler. Molekül ağırlığı daha yüksek olanlar, daha fazla tanecik yüzeyine absorbe olmaları sayesinde üç boyutlu bir matris meydana getirebilirler. Genellikle polimer

flokülatların molekül ağırlıkları arttıkça flokülasyon yetenekleri de artış göstermektedir (İpekoğlu, 1997).

Moleküler köprü tipi flokülantlar anyonik veya katyonik şarj taşımaktadırlar. Bu şarjın faydaları:

1. Flokülantın elektrostatik çekim sebebiyle tanecik yüzeyine absorbe edilmesini sağlamak
2. Süspansiyondaki polimer flokülantın uzunluğu boyunca itme kuvvetleri meydana getirerek uzun molekül zincirlerinin yumak haline gelmemesini ve bu sayede daha çok katı taneciği taşımalarını sağlamak.

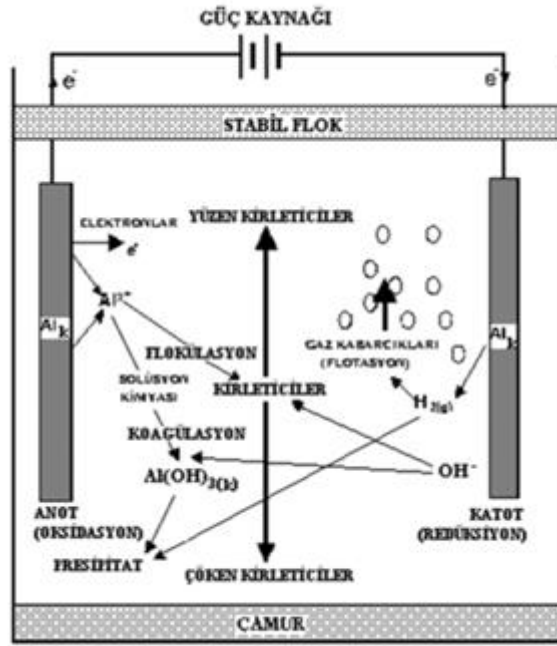
Kolloidlerin çoğunlukla negatif elektrik yüküne sahip oldukları yukarıda belirtilmişti. Bu sebeple katyonik polielektrolitlerin kullanımı daha uygun olacağı düşünülebilir. Bu düşünce polimerin tanecik yüzeyine çekilmesi açısından bakıldığında doğru iken; köprü teşekkülü açısından geçerli olmayabilir. Köprüleşme için polimer, tanecik yüzeyine kuvvetli bir şekilde absorbe olmalıdır. Kuvvetli absorpsiyon amid grupları gibi iyi absorpsiyon kabiliyeti olan kimyasal maddelerle artmaktadır. İster katyonik olsun isterse anyonik olsun, köprüleşme kabiliyeti molekül ağırlığının artması ile artmaktadır. Bu nedenle piyasada bulunan köprü yapıcı polielektrolitlerin pek çoğu anyonik karakterli olanlardır. Bunlar aynı zamanda katyonik reaktiflerden daha ucuzdurlar (İpekoğlu, 1997).

Nişasta, reçine, tutkal, jelatin ve aljinat gibi doğal polimerler, köprü yapıcı sentetik flokülantlar gibi fonksiyon göstererek floküle etme özelliğindedirler. Ancak bu maddelerin molekül ağırlıkları sentetik polimer flokülantlara göre çok düşüktür ve floküle etme kabiliyetleri oldukça sınırlıdır (İpekoğlu, 1997).

1.3.3 Elektrokoagülasyon prosesi

Kimyasal koagülasyondan farklı olarak, elektrokoagülasyon prosesinde koagülant, uygun anot materyalinden elektrolitik olarak üretilir. Bu proseste yüklü iyon türleri ile anottan çözülmüş olan metal iyonları metal hidroksit floklarını oluşturur (Lema vd., 1988; Abamor, 2008).

Elektrokoagülasyon, sulu ortam içerisinde askıda kalan kolloidal veya çözünmüş halde bulunan parçacıkların ortama elektrik akımı vererek destabilizasyonunu gerçekleştirme neticesinde parçacıkların kimyasal reaksiyon, çöktürme ya da flotasyonla uzaklaştırılmasını kapsamaktadır. Elektrokoagülasyonun temel işleyişinde koagülasyon, adsorbsiyon, absorpsiyon, çöktürme ve flotasyon süreçleri yer alır (Rajeshwar ve Ibanez, 1997).



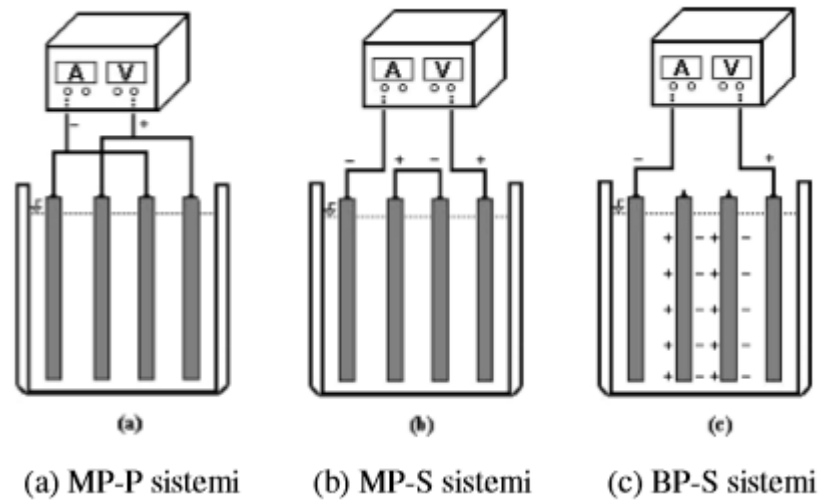
Şekil 1.16. Elektrokoagülasyon reaktöründe meydana gelen etkileşimler (Solak, 2007)

1.3.3.1. Elektrokoagülasyon prosesinin çalışma mekanizması

Elektrokoagülasyon, elektrot olarak kullanılan alüminyum veya demir metallerinin elektrokimyasal olarak çözünmesi sonucunda koagülant üretilmesi şeklinde meydana gelir. Bu esnada yükseltgenme anotta oluşurken indirgenme katotta meydana gelmektedir (Bektaş vd., 2004). Metal iyonları üretimi anotta oluşur, hidrojen gazı katottan serbest bırakılır. Elektrokoagülasyonda anot olarak çözünen demir veya alüminyum elektrotlar kullanılması halinde bu elektrotlar çözünerek çözeltiliye Al^{3+} , Fe^{2+} ve Fe^{3+} iyonları vermekte olup bu iyonlar sudaki hidroksit iyonları ile birleşerek

çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitler oluşturmaktadır.

En basit bir EC reaktörü, bir elektrolit içine daldırılmış bir anot ve bir katottan oluşmaktadır. Çözünen anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlanır. Bu durumda anotta oksidasyon olacağından anot materyali elektrokimyasal olarak çözünecektir. Bu arada katot ise pasivasyona maruz kalacaktır. Fakat bu durum atıksu arıtımı için uygun değildir; çünkü metal elektrotların yeterli miktarda çözünmesi için kullanılan elektrotların geniş yüzey alanına sahip olmaları gerekmektedir. Anot ve katot elektrotlar paralel veya seri bağlanmak suretiyle tek kutuplu (monopolar) elektrokimyasal reaktörler oluşturulabilir. Çift anot ve katottan ibaret paralel bağlı bir monopolar elektrokoagülasyon reaktörü Şekil 1.17.de görülmektedir (Bayramoğlu vd., 2007; Eyvaz vd., 2006; Mameri vd., 2001).



Şekil 1.17. EC prosesi elektrot bağlantı şekillerinin şematik görünümü (Dedeli, 2008)

Şekil 1.17.(a)'dan monopolar paralel bağlı EC sistemden de (MP-P) görülebileceği gibi iki adet paralel iletken metal plaka paralel elektrotları oluşturmaktadır. Bu elektrotlar bir güç kaynağına bağlanmaktadır. Bu güç kaynağı üzerinden EC reaktöründeki akım ve voltaj değeri ayarlanır ve dijital olarak okunmaktadır. EC reaktörlerindeki iletken metal plakalar tükenen elektrotlar (sacrificial anodes) olarak bilinmektedir. Anot elektrotların çözünmesi veya tükenmesi ile anotun çözünme potansiyeli düşmekte ve

sonuçta katodun pasivizasyonu minimize olmaktadır. Çözünen anot tipleri Fe, Al gibi çeşitli metallere yapılabilir.

Tek kutuplu (monopolar) elektrotların seri bağlanması (MP-S) ile Şekil1.17.(b)'de gösterilen EC reaktörü ortaya çıkmaktadır. Şekilden de görülebileceği gibi her bir tükenen veya çözünen anot elektrot çiftleri birbirine bağlanmaktadır. Diğer taraftan ise monopolar anot ve katot elektrotlar bir güç kaynağına bağlıdır. İçteki çözünen anot elektrotların en dıştaki monopolar anot veya katot elektrotlar ile bir bağlantısı bulunmamaktadır. Seri bağlı EC 'da ortama verilecek akımın geçmesi için daha yüksek bir potansiyel fark uygulamak gerekmektedir. Çünkü seri bağlı EC reaktörlerinde direnç daha yüksektir. Bu yüzden reaktör içinde her yerde akım aynı değerdedir.

Bir diğer EC reaktöründe ise elektrotlar paralel çift kutuplu (bipolar) olarak (BP-S) bağlanmaktadır (Şekil1.17.(c)). Bir güç kaynağına bağlı monopolar anot ve katot elektrot arasına birbiri ile bağlantısı olmayan çözünen anot elektrotlar yerleştirilmiştir. Bu EC reaktör şekli, prosesin kullanım ve işletim kolaylığı amacıyla düzenlenmiştir. EC reaktöründeki sıvı çözeltiye elektrik akımı uygulandığında, ortadaki çözünen bağımsız anot elektrotların bir yüzü anot diğer yüzü katot gibi davranmaktadır (Mameri vd., 2001). Böylece elektrokimyasal arıtım esnasında elektrotların pozitif tarafında anotik negatif tarafında ise katodik reaksiyonlar oluşacaktır.

Elektrokoagülasyon esnasında meydana gelen metal hidroksit parçacıklar yüksek adsorbsiyon özelliklerine sahiptir. Koagüle edilen parçacıklar çözeltide bulunan kolloidal parçacıkları ve iyonları kendilerine doğru çekerek adsorbe etmektedir. Bu sayede meydana gelen yumaklar çökme ile çözeltiden uzaklaştırılmaktadır. Aynı anda elektrotlarda oluşan elektrokimyasal işlemler sonucu çözeltiden çok küçük gaz kabarcıkları çıkmaya başlar. Bu gaz kabarcıklarının da elektroflotasyonun temelini oluşturduğu düşünülürse bazı parçacıklar da elektrokoagülasyon esnasında elektroflotasyon yöntemiyle çözelti yüzeyine kaldırılmaktadır.

Adsorpsiyon kapasitesi çok yüksek olan metal hidroksitlerin sudaki değişik kirletici parametreleri adsorbe ederek çökme yoluyla sudan uzaklaştırma prensibine dayanan bu arıtım metodu günümüzde birçok yerde kullanım alanı bulmuştur. Tekstil atık suyu arıtımında elektrokoagülasyon prosesi ile yüksek verim elde edilebildiğinden bu yöntem tercih edilmektedir. Spesifik uygulamalarda, içme sularının deflorinasyonunda, endüstriyel sulardan ağır metal gideriminde, yağ içeren sularda,

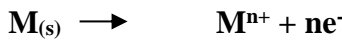
besin içeren atıksuların arıtımında, sızıntı sularından organik madde gideriminde, atık sulardan askıda katı madde gideriminde, kimyasal ve mekanik boyama atıklarının gideriminde, sulardan askıdaki katıları ayırmada, atıksulardan nitrat gideriminde, fenolik bileşiklerin geri kazanımında, arsenik gideriminde, poliaromatik organik kirliliğin gideriminde elektrokoagülasyon yöntemi kullanılabilir (Duffey, 1983).

Yukarıda özetlenen elektrokoagülasyon prosesi mekanizmasının daha iyi anlaşılabilmesi için bu proses mekanizması, aşağıda aşamalar halinde geniş şekilde açıklanmaktadır. Buna göre elektrokoagülasyon prosesi aşamaları 5 başlıkta açıklanabilir:

Elektrokoagülasyonun aşamaları:

1-Anotta Katyon Üretimi, Partiküllerin Nötralizasyonunu Sağlama ve Destabilizasyon İle Koagülasyonun Kolaylaştırılması:

Elektrokoagülasyon prosesi, sulu ortamdaki kirleticilerin koagülasyonunu arttıran katyonların elektrolitik oksidasyonla alüminyum veya demir anotlar tarafından üretimine dayanır. Tüklenen metal anotlar, anot bölgesinde devamlı çok değerlikli metal katyonları üretmek için kullanılır. Bu katyonlar, elektroforez hareketi yüzünden anota doğru hareket eden negatif yüklü partikülleri nötralize eder, böylece koagülasyonu kolaylaştırır.



Elektriksel alan uygulayarak; partiküller arasındaki itici güçler kırılmakta ve stabilize küçük partiküller daha büyük ayrılabilir agregatlara bağlanmaktadır. Destabilize iyonlar agregat oluşturabilirler ve bunu takiben sedimentasyon ve/veya filtrasyon ile giderilebilirler.

2. Kirleticilerin Çöktürülmesi

Katyonlar (anottan çözünen Al^{+3} , Fe^{+2} ve Fe^{+3}) ile sudaki hidroksit iyonları (OH^{-}) birleşir ve çok az çözünen $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ gibi metal hidroksitler oluşturarak kirleticilerle bir çökelti oluşturur.

3. Polihidroksitlerin Oluşumu ve Yüksek Adsorpsiyon Özelliği (Bridge Coagulation)

Son derece yüklü katyonlar, çok değerlikli polihidroksit komplekslerin oluşumu ile tüm kolloidal partikülleri destabilize edebilir. Bu kompleksler, yüksek adsorpsiyon özelliğine sahiptir, böylece kirleticileri bağlarlar.

4. Flotasyon

Anotta oksijenli küçük kabarcıklar ve katotta hidrojen üreterek paralel bir reaksiyonda su elektroliz edilir. Tüklenen anotların oksidasyonundan çok değerlikli katyonların üretimi ve elektroliz gazları (H₂ ve O₂) koagüle olanların floküle olması için birlikte çalışır. Bu kabarcıklar, flokülleşmiş partikülleri çeker ve doğal yüzmeden dolayı yüzeyde flokülleşmiş partikülleri yüzdürür.

5. Kirleticilerin daha az toksik türlere oksidasyonu

Kirleticiler, daha az toksik-türlere okside olarak uzaklaştırılabilir (Pulgarin vd., 1994).

1.3.3.2. Elektrokoagülasyon prosesine etki eden parametreler

Elektrokoagülasyona etki eden parametreleri şöyle özetleyebiliriz (Scott, 1995):

1. Akım yoğunluğu ve Şarj Yüğü: Elektrokoagülasyon sisteminde akım miktarı, elektrotlardan salınan Al³⁺ ve Fe²⁺ miktarını belirler. Alüminyum için elektrokimyasal eşdeğer kütle 335.6 mg/(Ah)' tır. Demir için bu değer 1041 mg/(Ah)'tır. Büyük akım, küçük elektrokoagülasyon birimi demektir. Fakat fazla büyük akım elektrik enerjisinin israf edilmesi demektir. Daha önemlisi; fazla akım yoğunluğu, akım verimindeki önemli azalma ile sonuçlanabilir. Devamlılık arzermeyen uzun zaman periyodu için elektrokoagülasyon sistemlerinde akım yoğunluğunun 20-25 A/m² olacağı ileri sürülür. Akım yoğunluğu seçimi yüksek akım verimliliğini başarmak için pH, sıcaklık ve akış hızı gibi diğer işletme parametreleri ile yapılmalıdır. Akım verimi demir için yaklaşık %100 iken; alüminyum için %120–140 olabilir. Akım verimi hem akım yoğunluğuna hem de anyonların türüne bağlıdır (Kovatchva ve Parlapanski, 1999).

Elektrokoagülasyon yöntemiyle arıtılmış suyun kalitesi, üretilen iyonların miktarına (mg) veya şarj yüklemesine, akım ürününe ve zamana (Ah) bağlı olarak değişmektedir.

2. NaCl'nin Varlığı: Genellikle tuz arıtılan su veya atık suyun iletkenliğini artırmak için kullanılmaktadır. Klorür iyonlarının elektrik yükü taşımada iyonik katkısının yanı sıra HCO_3^- , SO_4^{2-} gibi diğer iyonların olumsuz etkisini önemli bir şekilde azaltabileceği bulunmuştur. Karbonat veya sülfat iyonlarının varlığı elektrotların yüzeyi üzerinde yalıtım tabakasını oluşturan Ca^{2+} ve Mg^{+2} iyonlarının çökmesine yol açacaktır. Bu izolasyon tabakası, elektrotlar arasındaki potansiyeli artıracak ve akım veriminde önemli bir azalışla sonuçlanacaktır. Bu nedenle mevcut anyonlar içinde elektrokoagülasyonun normal çalışmasını sağlayacak %20 Cl^- olması tavsiye edilir. Aynı zamanda NaCl ilavesi iletkenliği artırarak elektrik sarfiyatında azalmaya yol açacaktır. Dahası elektrokimyasal olarak üretilen klorun su dezenfeksiyonunda etkili olduğu bilinmektedir (Chen, 2004).

3. pH Etkisi: Elektrokoagülasyon üzerine su veya atıksu pH'ının etkileri, hem akım verimi hem de metal hidroksitlerin çözünürlüğü ile yansır. Çoğunlukla; alüminyum akım verimlerinin ya asidik ya da alkali şartlarda nötral durumdan daha yüksek olduğu bilinmektedir. Arıtma verimi, nötr pH'a yakın değerlerde bulunan kirlilik giderimi ile kirletici tabiatına bağlıdır. Fakat güç sarfiyatı, iletkenliğin değişiminden dolayı nötr pH'ta daha yüksektir. İletkenlik yüksek olduğunda pH etkisi önemli değildir (Chen vd., 2000).

Literatürde alüminyum elektrotlar kullanarak kirleticilerin giderim verimlerinin nötr pH'a yakın koşullarda en iyi olduğu bildirilmektedir. Tekstil baskı ve boyama atıksuyu arıtımında demir elektrot kullanıldığında alkali giriş atıksuyunun hem daha iyi renk hem de KOİ giderimleri verdiği bulunmuştur (Pulgarin vd., 1994; Abamor, 2008).

4. Sıcaklık: Literatür, alüminyum akım veriminin yaklaşık 60 °C'e kadar sıcaklıkla arttığını göstermektedir. Sıcaklıkta daha fazla artış elektrokoagülasyonda bir düşüşle sonuçlanır. Sıcaklığın daha fazla artması durumunda ise, akım veriminde düşüş meydana geldiğini ortaya koymaktadır. Sıcaklıkla birlikte akım verimindeki bu artış, elektrot yüzeyinde meydana gelen alüminyum oksit filmlerinin parçalanmasına bağlanmaktadır. Ancak proseste sıcaklığın iletkenlik ve akım verimi üzerindeki etkisi farklı olmaktadır. İletkenliğin sıcaklıkla birlikte artması aynı zamanda enerji tüketiminin azalmasını sağlamaktadır (Chen, 2004).

5. Güç Kaynağı: Elektrokimyasal reaktöre akım nüfuz ettiğinde; denge potansiyel farkının, anot aşırı potansiyelinin, katot aşırı potansiyelinin ve çözeltinin ohm

potansiyel düşüşünün üstesinden gelinmelidir. Katot aşırı potansiyeli prensip olarak aktivasyon aşırı potansiyelinden ve konsantrasyon aşırı potansiyelinden oluşurken anot aşırı potansiyeli hem aktivasyon aşırı potansiyeli ve konsantrasyon aşırı potansiyelini hem de anot yüzeyinde pasif filmde meydana gelen olası pasif aşırı potansiyelini de kapsar. Pasif aşırı potansiyelinin son derece elektrot yüzey durumuna bağlı olduğuna dikkat edilmelidir. Yeni pasifleşmemiş elektrotlar için pasif aşırı potansiyel ihmal edilebilir.

Çoğunlukla doğru akım (DC) güç kaynağı kullanılmaktadır. Elektrot yüzey oksidasyonu veya pasivasyonunu mümkün olduğu kadar azaltmak için güç kaynağının yönü belirli zaman aralığında değiştirilir (Abamor, 2008).

1.3.3.3. Elektrokoagülasyon reaktörleri

Elektrokoagülasyon reaktörlerinin dizaynında en önemli fark besleme şekli olup sürekli veya kesikli şekilde dizayn edilebilirler. Genellikle normal şartlar altında sürekli reaktörler kullanılır. Bu tip reaktörlerin en önemli avantajı, oluşmasını istediğimiz koagülantlar dizayn ve operasyona bakmadan su içinde oluşacaktır.

Elektrokoagülasyon ünitelerinde sadece koagülasyon oluşacağı gibi entegre olarak flotasyon da eklenerek elektroflotasyon yapılabilir.

Alternatif reaktör dizaynlarında ikinci en önemli fark ise flotasyonun rolüdür. Reaktörlerde kirlilik elektrokimyasal arıtımla birlikte gaz kabarcıkları vasıtasıyla giderilebilir.

Elektrokoagülasyon çok önemli ayırma teknolojileri ile DAF (Çözünmüş Hava Flotasyonu), elektroflotasyon, filtrasyon ve berraklaştırma işlemlerini kapsar.

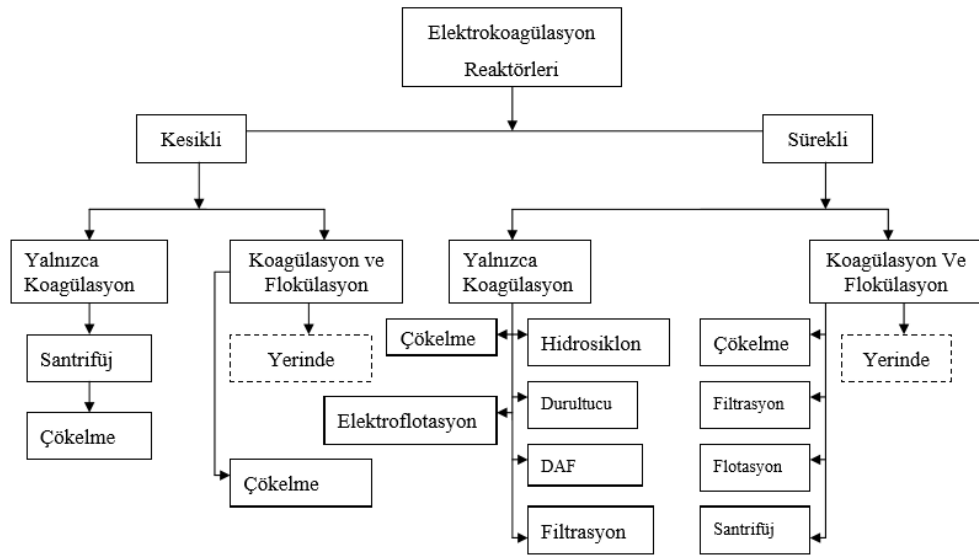
Elektrokoagülasyon ünitelerinin dizaynında aşağıdakiler göz önünde bulundurulmalıdır (Holt vd., 2005).

- 1) Kesikli ya da sürekli işlem,
- 2) Elektrolitik gaz kabarcıklarının rolü,
- 3) Su içindeki kirleticilerin sudan ayrılması

Konu ile ilgili literatür incelendiğinde endüstriyel ölçekteki reaktörlerin tasarımı için en önemli parametrelerin akım yoğunluğu, voltaj, reaksiyon kinetiği ve verim olduğu

göze çarpmaktadır. Bununla birlikte denge potansiyeli, akım ve deneysel kinetik veriler fizibilite için büyük önem taşımaktadır (Francesco ve Costamagna, 2004).

Günümüzde elektrokoagülasyon için çok fazla reaktör dizayn çeşidi yoktur. Bu konudaki yayınlar incelendiğinde elektrokoagülasyonun dizaynı ile ilgili sınıflandırma Şekil 1.18.'de verilmektedir.



Şekil 1.18. Elektrokoagülasyon reaktör tiplerinin sınıflandırılması (Holt vd., 2005)

1.3.3.4. Elektrokoagülasyon prosesinin avantaj ve dezavantajları

Elektrokoagülasyon prosesinin avantajları aşağıda sıralanmıştır:

1. Basit ekipmanlar ve işletme şartları gerektirir.
2. Arıtım çıkışı renksiz, kokusuz ve berraktır.
3. Oluşan çamur, metal oksit ve metal hidroksitlerden oluştuğu için kolaylıkla stabil hale getirilir ve susuzlaştırılabilir. Çamur miktarı azdır.
4. Oluşan floklar kimyasal floklara benzemekle birlikte; daha büyük floklar olma eğiliminde ve daha az bağıl su içermektedirler. Asidik ortama dirençli ve stabil olup, filtrasyonla daha hızlı ayrılabilirler.

5. Kimyasal arıtma ile karşılaştırıldığında elektrokoagülasyon çıkış suyu daha az toplam çözünmüş katılar içerir.
6. Elektrokoagülasyon prosesleri en küçük kolloidal parçacıkları giderme avantajına sahiptirler. Çünkü cihazların uyguladığı elektrik alan onların daha hızlı hareket etmelerini sağlayarak koagülasyonu kolaylaştırır.
7. Elektrokoagülasyonda kimyasal madde kullanımından kaçınılır ve böylece kimyasal koagülasyonda ilave edilen yüksek konsantrasyondaki kimyasal maddenin sebep olduğu ikincil kirlenme olasılığı ve aşırı kimyasalların nötralizasyonu problemi ortadan kaldırılmış olunur.
8. Elektroliz sırasında üretilen gaz kabarcıkları kirleticileri çözelti yüzeyine taşıyabilir, daha kolay ayrılmaları sağlanır.
9. Elektrokoagülasyon hücresi içindeki elektrotlar sabit konumda olup, elektriksel olarak kontrol edilir, böylece daha az bakım gerektirir.
10. Elektrokoagülasyon prosesi için, kırsal alanlarda elektrik, prosese ilave edilen güneş panellerinden temin edilebilir.

Elektrokoagülasyon prosesinin dezavantajları ise:

1. Çözünen 'harcanan elektrot' ların düzenli olarak yenilenmesi gerekmektedir.
2. Bazı yerlerde elektrik kullanımını pahalı olabilir.
3. Katot üzerinde geçirimsiz bir film tabakası oluşumu prosesin verimliliğini düşürebilir.
4. Atıksu çözeltilerinin yüksek iletkenliğe sahip olması gerekir.
5. Bazı durumlarda jelatinli hidrokisit çözünme yönüne meydelebilir (Mollah vd., 2001; Vik vd., 1984; Şen, 2007; Delipınar, 2007).

1.3.3.5. Elektrokoagülasyon üzerine yapılan önceki çalışmalar

Elektrokoagülasyon yöntemi ile ilgili çalışmalar Londra'da faaliyet gösteren arıtma tesisinde 1889 yılında başlamıştır (Holt vd., 1999).

Dietrich'in patent olarak geliştirdiği anot ve katot çalışmaları ile 1906 ivme kazanmıştır (Yüksel, 2009).

1909 yılında Harries, demir ve alüminyum anotlarla çalışan yeni elektroliz yöntemi geliştirerek bu yöntemi patent ile koruma altına almıştır (Holt vd., 1999).

Daha sonraki yıllarda Matteson, su arıtımı maksatlı anotta çözünen alüminyumun, katotta bulunan hidroksil iyonları ile birleşip alüminyum hidroksit teşekkülü oluşturması ve sonrasında suda askıda bulunan katı taneciklerin flokülasyon ve koagülasyon yöntemleriyle sistemden uzaklaştırılması için çalışmalar gerçekleştirmiştir.

Benzer şekilde İngiltere’de demir elektrot ile nehir suyunu arıtma çalışmaları yapılmıştır (Holt vd., 1999).

Yirminci yüzyılın son çeyreğine gelindiğinde bilhassa Rusya, Avrupa ve Güney Amerika kıtasında elektrokoagülasyon yöntemi önemini arttırmıştır. Benzer şekilde, Kuzey Amerika’da aynı hızda olmasa da metal işleme, kağıt ve madencilik endüstrisinde elektrokoagülasyon prosesi ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Tüm dünyada görülen, ağırlaşan çevre yönetimi kuralları doğrultusunda, atık suyun deşarj işlemlerine uygulanan yaptırımlar artırılmış, bunun sonucunda ABD’de geniş kullanım alanı bulmuştur (Joffe ve Knieper, 2000; Mollah vd., 2001).

Mermer işletmesinin faaliyetleri sonucu açığa çıkan atıksudaki bulanıklığı gidermek ve askıda katı maddeyi uzaklaştırmak maksatlı yapılan çalışma için demir ve alüminyum elektrotlardan faydalanılmıştır. Çalışma sonucu bulunan optimum değerler; elektroliz süresi 2 dakika, pH değeri 9, akım yoğunluğu 15 A/m^2 , paralel seri bağlı monopolar alüminyum elektrot kullanılan elektrokoagülasyon şartlarıdır. Demir elektrotların kullanıldığı paralel seri bağlı monopolar elektrokoagülasyon sisteminin sonuçları incelendiğinde, askıda katı madde giderimi sırayla, %99.86, %99.94 şeklinde tespit edilmiştir. Gerek paralel gerekse seri bağlantı da kullanılan monopolar demir elektrotlara uygun pH değeri 8, elektroliz zamanı 2 dk olarak gözlenmiştir. Akım yoğunluğu ise paralel bağlantıda 10 A/m^2 , seri bağlantıda 20 A/m^2 olarak tespit edilmiştir (Solak, 2007).

Kaolinit ve kuvars minerallerinin ince taneli olarak elektrokoagülasyona tabii tutulduğu bir çalışmada, hazırlanan sentetik çözeltilerde gösterecekleri performans irdelenmiştir. Öncelikle 0,20 g kaolinit 1,0 L suda ve aynı şekilde 0,32 g kuvars 1,0 L suda kolloid olarak dağıtılmıştır. Bu sayede oluşturulan bulanıklığın giderilmesi için,

iki farklı yöntem uygulanmıştır. Birincisinde bulanıklık anotta alüminyum kullanılarak oluşan alüminyum iyonları ile koagüle edilmiştir. İkincisinde ise koagülasyon, hazırlanan alüminyum sülfat çözeltisi aracılığıyla gerçekleştirilmiştir. Değişken parametreler olarak, pH, elektrik potansiyeli, akımın yoğunluğu, alüminyum miktarı ve elektrokoagülasyon süresi değerlendirilmiştir. Ayrıca çalışmada kullanılan pH aralıkları ve kullanılan alüminyum miktarları baz alınarak konvansiyonel koagülasyon ile elektrokoagülasyonun karşılaştırma sonuçları irdelenmiştir. Karşılaştırma yapılırken her iki sistemde de çözünmüş alüminyum miktarlarına göre, çözeltilerden giderilen ince tanelerin giderilmesinde verim dereceleri aynı bulunmuştur. Çalışmada tespit edilen bir diğer husus, konvansiyonel koagülasyonun daha geniş pH aralığında (5-8) etkisi görülürken elektrokoagülasyonun etkin olduğu pH değeri 9'dur. İki şekilde de uygun pH'larda taneciklerin zeta potansiyelleri sıfıra yaklaşmıştır. Her iki yöntemde, bulanıklığın en çok giderilmesini sağlayan pH'larda kaolinit ve kuvars taneciklerinin zeta potansiyelinin sıfıra yaklaştığı bulunmuştur. Elektrokoagülasyonun kinetiği, çok hızlı olarak tespit edilmiş (<10 dk) ve ikinci derece hız denklemi ile modellenmesi gerçekleştirilmiştir (Kılıç, 2009).

Yapılan bir diğer çalışmada ise GLİ Tunçbilek-Ömerler lavvarının tikiner girişinden alınan numunenin farklı non-iyonik flokülant ve elektrolit (Na^+ , K^+ , Ca^{+2}) kullanılarak çökelmeleri incelenmiştir. Alınan numunenin kuru bazda bileşimi %17,1 karbon ve %70,2 kül olup; alt ısıl değeri 2245 kcal/kg'dır. Deneyle sonuçunda, flokülantların uygun elektrolitlerle kullanılmasının çökeltme hızına olumlu etkisi olduğu gözlenmiştir. Flokların çökeltme hızında ki artış, 25gr/ton katı flokülant ile 0,05 M Ca^{+2} kullanılarak % 38 olarak tespit edilmiştir. Sağlanan artışın, kullanılan elektrolitlerin flokülant ile kil yüzeyi arasında köprü kurması dışında, taneciklerin arasında itme kuvvetlerini de azaltması ile sağlandığı tespit edilmiştir (Bentli, 2010).

Atık su içinde yer alan bor taneciklerinin giderimi için yapılan bir çalışma da ise; 50 dakikada akım değeri 30 mA/cm^2 %92-96 arasında başarı elde edilmiştir. Diğer parametrelerle birlikte optime edilerek 20-30 dakika aralığında, 20 mA/cm^2 akımda %90 oranında süspansiyondan bor uzaklaştırılmıştır. Bütün bu bilgiler ışığında tespit edilen elektrik ihtiyacı, 2,5-4,5kw-sa/ m^3 atıksu olarak ortaya konmuştur (Sayiner, 2003).

Verimlilik yönünden incelenen önceki çalışmalar bir de ekonomiklik açısından da incelemeye tabii tutulmuştur. Yapılan bir çalışmada elektrokoagülasyonun toplam işletme maliyeti açısından demir elektrotlar için 0,015\$/kg KOİ ile karşılaştırırken, bu değer alüminyum elektrotlar için 0,027\$/kg KOİ seviyesinde gözlenmiştir (Bayramoğlu vd., 2006).

Battaniye fabrikasının işletme sonrası ortama verdiği atık suyundan renk ve organik kirlilik giderimi için de bir çalışma yapılmıştır. Çalışmada farklı işletme şartları da incelemeye tabii tutulmuştur. NaCl eklenerek iletkenlik artırılmış, 5 dakika arıtım sonucunda ve akım yoğunluğu 60-80 A/m² iken %75 KOİ giderimi ile birlikte % 99 oranında renk giderimi başarılmıştır (Daneshvar, 2006).

Literatürde yağlı atıksularla yapılan bir çalışmada optimum işletme şartları belirlenirken akım yoğunluğu 10-14 A/m² olarak ayarlanıp 30 dakikalık bir arıtım uygulanmıştır. Elektrokoagülasyon performansı incelenirken pH'ın 3-10 aralığında proses için çok önemli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Optimum işletme şartlarında yapılan arıtım sonucunda ise %95 oranında bir yağ giderimi ve %75 oranında ise KOİ giderimi sağlanabilmiştir (Xu ve Zhu, 2004).

Atıksuların arıtılması için yapılan başka bir çalışmada yine elektrokimyasal arıtım yöntemlerine başvurulmuştur. Elektrot kullanımında anotta Ti/Pt kullanılırken, katotta paslanmaz çelik kullanılmıştır. Çalışma sonunda güçlü oksidasyon potansiyeline sahip kimyasallar (Klor, Oksijen, Hidroksil radikali ve diğer oksidantlar) oluşarak organik kirleticiler ve nutrientler de (organik azot, fosfor) giderilebilmiştir (Vlyssides vd., 2002).

Bakır, kurşun ve kadmiyum giderimi için kullanılmak üzere elektrokoagülasyon prosesinin etkinliğini tespit amacıyla kimyasal, elektrokimyasal ve akış şartları optimize edilerek demir elektrotlarının kullanıldığı elektrokimyasal proses, 12 mg/L bakır, 4 mg/L kurşun, 4 mg/L kadmiyum içeren sentetik atık su çözeltisine uygulanmıştır. Proses için optimum şartlar pH 7.0, akış hızı, 6.3 cm³/dk, ve 31 A/m²–54 A/m² arasındaki akım yoğunluklarında gözlenmiştir. Elektrot geometrik alan ve elektroliz süresi kritik değerlere ulaştığında bakır giderimi maksimum seviye olan %80'e ulaşmıştır. Akım yoğunluğu ile oluşan çamurun kütlesi arasında ve spesifik enerji ihtiyacı ile akım yoğunluğu arasında doğrusal ilişki olduğu sonucuna varılmıştır (Escobara vd., 2006).

Elektroliz süresi ve potansiyeli gibi parametrelerin tekstil sektörü atık suyunun demir elektrotlarla arıtımı yoluyla renk ve KOİ giderimi verimi için kesikli elektrokoagülasyon üzerine başka bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Elektroliz süresi 3 dakika ve potansiyel 600 mV olduğunda renk giderimi % 100, KOİ giderimi ise % 84 verimlilikle elde edilmiştir. Böylelikle çıkan su deşarj için istenen şartları sağlayacak kaliteye erişmiştir (Zaroual vd., 2006).

Başka bir çalışmada ise içeriğinde kil bulunan çözültiden, 7,1 litrelik reaktör yardımıyla 0,25 – 2 Amper akım, 0,1 – 1,7 g/L kirletici yükü ile kil parçacıkları giderilmiştir (Holt vd., 2002).



2. MATERYAL VE YÖNTEMLER

Elektrokoagülasyon işleminde kil kaynağı olarak Pakface Şirketi tarafından sağlanan montmorillonit minerali toz halinde kullanılmıştır. Malzemenin kimyasal analizi İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde bulunan XRF (X-Işını Floresans Spektrometresi) Spectro IQ II cihazı ile tespit edilmiştir. Enerji dağılımlı X ışını floresans analizi sıvı, katı, toz her çeşit numunede elementel analiz yapmak için kullanılan en iyi analitik tekniklerden birisidir. Sodyumdan (Na-11) Uranyuma (U-92) kadar olan element konsantrasyonlarını ppm seviyesinde yüksek hassasiyetle ölçebilmektedir. Kullanılan cihazın görüntüsü Şekil 2.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Spectro IQ II XRF cihazı

Mineralin morfolojik analizi ise İzmir Katip Çelebi Malzeme Araştırma Laboratuvarında bulunan SEM cihazı kullanılarak yapılmıştır (Şekil 2.2.). Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı ile görüntüleme, numuneye gönderilen hızlandırılmış elektronların numunenin atomları ile etkileşmesi sonucunda saçılan elektronların çeşitli dedektörler yardımıyla analiz edilmesi esasına dayanır. Bu saçılmaların değerlendirilmesi ile malzeme içerisindeki yapıların mikro ve nano mertebesinde görüntüleme analizi yapılabilmektedir. Ayrıca numune içerisinde nitel

ve nicel elementel analizi yapılabilen ve haritalandırma tekniği ile elementlerin dağılımını izlenebilmektedir. Carl Zeiss 300VP SEM cihazı ile numunelerin kaplama yapılmadan görüntülenmesi yapılabilen ve, iletken olmayan numunelerde daha ayrıntılı ve net görüntü alınabilmesi için QUORUM Q150 RES kaplama cihazı kullanılabilir.



Şekil 2.2. Carl Zeiss 300VP SEM analiz cihazı

Kil mineralinin mineralojik analizi İzmir Katip Çelebi Malzeme Araştırma Laboratuvarında bulunan Panalytical Empyrean XRD cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.3.). X-Işını Kırınım metodu (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak, aynı mertebedeki dalga boyuna sahip X-ışını dalgalarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Cihaz ayırma gücü yüksek katı hal tipinde üç boyutlu piksel tabanlı (pixcel 3D) dedektörüne sahiptir. Dedektör 0D modda noktasal dedektör 1D modda çizgisel dedektör ve 2D modda alansal dedektör olarak 2 boyutlu debye halkalarının gözlenmesinde kullanılmaktadır. En küçük adım büyüklüğü $0,0001^\circ$, tarama açısı aralığı $-111^\circ < 2\theta < 168^\circ$, tarama hızı $0,0001- 70^\circ/\text{dk}$ ve $15^\circ/\text{s}$ 'ye kadar çıkabilmektedir.



Şekil 2.3. XRD cihazı

Mineralin FTIR analizi İzmir Katip Çelebi Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği laboratuvarında bulunan FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) ile yapılmıştır (Şekil 2.4.). Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi, cihaz tarafından elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinden elde edilen ışığın incelenen numune tarafından soğurulmasıyla numune içerisindeki moleküller bağların titreşimi ve dönüşleri gerçekleşmektedir. Bu etkileşimler sonucunda elde edilen spektrumlar gözlemlenerek numune içerisindeki organik veya inorganik yapıdaki katı, sıvı ve gaz moleküllerin nicel ve nitel analizlerini çok hızlı bir şekilde gerçekleştirmek mümkündür.



Şekil 2.4. FTIR analiz cihazı

Elektrokoagülasyon testleri için ilk olarak, 250 mL'lik bir beher oda sıcaklığında 6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ iletkenliğe sahip olan 200 mL distile su ile doldurulmuştur. Sıvıya elektriksel iletkenlik sağlamak üzere, behere kontrollü bir şekilde 0.2 g (0.173M) NaCl ilave edilmiştir. Elektrolitin, (NaCl) tamamen çözünmesinden sonra yeni iletkenlik değeri 2080 $\mu\text{s}/\text{cm}$ olarak ölçülmüştür. Bu elektrolitin elektrokoagülasyondan önce uygulanması, elektrotlar arasındaki akım akışının verimini arttırmaktadır. Elektrokoagülasyonun uygulandığı düzenek Şekil 2.5.'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Elektrokoagülasyon düzeneği

Sonrasında, stabil bir koloidal süspansiyon oluşturmak amacıyla montmorillonit numunesi sisteme ilave edilmiştir. Numuneye uygulanan elek analizi sonucunda, partiküllerin % 100'ünün 20 μm 'nin altında olduğu ($d_{100} < \% 100$) gözlenmiştir. 250 mL beherde önceden hazırlanan NaCl çözeltisine 2g kil numunesi eklenmiştir. Kil numunesinin ince boyutta olması nedeniyle stabil bir süspansiyon elde edilmiştir. Bununla birlikte, bu katı - sıvı karışımının çözelti içinde homojen dağılımını sağlamak ve stabil bir koloidal sistem oluşturmak için 800 rpm'de 15 dakika boyunca manyetik bir karıştırıcı ile karıştırılmıştır.

Süspansiyon pH'ı, 0.1M H_2SO_4 ve 0.1M NaOH çözeltileri kullanılarak istenen değerlere ayarlanmıştır. Süspansiyon pH'ının kontrolü kalibre edilmiş bir HANNA (EDGE) tipi dijital pH metre ile yapılmıştır (Şekil 2.6.).



Şekil 2.6. pH metre

Çalışmada negatif yüklü koloidal partikülleri koagüle etme yeteneklerinden dolayı %99,99 saflığa sahip alüminyumdan yapılmış elektrotlar tercih edilmiştir. İki elektrot hazırlanan süspansiyona daldırılmıştır. Kullanılan dikdörtgen elektrotların her biri 3 cm x 12 cm boyutunda olup 21cm²'lik etkili (batık) bir alana sahiptir (Şekil 2.7.). Elektrotlar arasındaki boşluk, çalışma boyunca 15 mm'de sabit tutulmuştur. Ardından, bu elektrotlar monopolar modda bir GW-INSTTEK çoklu çıkış çift aralıklı DC güç kaynağına bağlanmıştır. Elektrokoagülasyon testleri için istenen amper ve/veya voltaj değerleri, yerleşik dijital panel kullanılarak ayarlanmış ve işlem boyunca sabit kalması sağlanmıştır.



Şekil 2.7. Elektrokoagülasyonda kullanılan alüminyum elektrotlar

Elektrokoagülasyon reaktörü kurulumunun hazırlanmasından sonra parti deneyleri, istatistiksel olarak oluşturulan deney tasarımına göre gerçekleştirilmiştir. Elektrokoagülasyon süresi, hızlı H_2 (g) ve O_2 (g) kabarcıklarının oluşumu, uzun proses sürelerinde bulanıklık ölçümlerini bozduğundan şiddetli kimyasal reaksiyonları önlemek için 2 dakikaya sabitlenmiştir. Fizikokimyasal muamelenin ardından, süspansiyon 10 dakika bekletilmiştir. Sedimantasyon süresinin sonunda sediment çamurunun yüksekliği ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Ayrıca, süpernatanın en üst 1.5 cm'sinden 10 mL numune toplanmış ve cam numune kabına yerleştirilmiştir. PCE-TUM 20 bulanıklık ölçer (turbidimetre) kullanılarak numune kabı içindeki bulanıklık derecesi nefelometrik bulanıklık birimi (NTU) cinsinden ölçülmüştür (Şekil 2.8.).



Şekil 2.8. Turbidimetre

Elektrokoagülasyon performansının değerlendirilmesinde sediment çamurun kalınlığı ve süpernatanın türbiditesi kullanılmıştır. Bunlara ek olarak elektrik tüketim miktarının her test için işlem maliyetleri üzerindeki etkisini gözlemlemek amacıyla ölçümler gerçekleştirilmiştir. Genel olarak belirtilen elektrokoagülasyon işleminde kullanılan parametreler Çizelge 2.1.'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Elektrokoagülasyon deneyleri için deneysel değişkenler

Elektrokoagülasyon	Değer aralıkları
pH	5-9
Voltaj	0.8-58 volt
Akım yoğunluğu	0.2-1.0 amp
Karıştırma zamanı	10-15 dakika
Karıştırma hızı	800 rpm
Sıcaklık	25-85 (°C)
Çökelme zamanı	3-10 dakika

Elektrokoagülasyon testleri istatistiksel deneysel tasarım prosedürlerine göre yanıt yüzey metodolojisi ile yapılmıştır. Yanıt yüzey metodolojisi, literatürde de bahsi geçtiği gibi karmaşık multiparametre sistemlerinin araştırılmasında çok faydalı bir istatistiksel araçtır (Çırak ve Hoşten, 2017; Das ve Mishra, 2017). Bu çalışmanın yürütülmesi için istatistiksel yazılım olan Design Expert Free Version kullanılmıştır. İstatistiksel işlemin başında, Box-Behnken tekniği ile deneysel bir tasarım şablonu (Çizelge 2.2.) oluşturulmuştur. Bu tasarım üç önemli giriş parametresi içermektedir. Bu parametreler elektrokoagülasyon işlemi için süspansiyonun pH'ı (X1), süspansiyon sıcaklığı (X2) ve uygulanan elektrik akımıdır (X3). Bu tasarıma göre, elektrokoagülasyon testleri tamamlanmış ve gerekli tepki değişkenleri, yani süpernatın bulanıklığı (Y1), sediment kalınlığı (Y2) ve elektrik maliyeti (Y3), Çizelge 2.2.'de tanımlanan her deney çalışması için toplanmıştır (Çizelge 2.2.).

Çizelge 2.2. İstatistiksel yazılım tarafından önerilen deneysel tasarım (Sayılar (-1, 0, 1), her bir parametrenin istatistiksel kodlamasını / seviyelerini ifade eder (sırasıyla minimum, orta ve maksimum seviyeler))

	X1: Süspansiyon pH'ı (pH)	X2: Süspansiyon sıcaklığı, (°C)	X3: Elektrik akımı, (Amper)
Çevrim	(-1: pH 5; 0: pH 7; 1: pH 9)	(-1: 25°C; 0: 55°C; 1: 85°C)	(-1: 0.2A; 0: 0.6A; 1: 1.0A)
Çevrim-1	7 (0)	25 (-1)	1.0 (1)
Çevrim-2	9 (1)	55 (0)	0.2 (-1)
Çevrim-3	9 (1)	55 (0)	1.0 (1)
Çevrim-4	7 (0)	25 (-1)	0.2 (-1)
Çevrim-5	5 (-1)	85 (1)	0.6 (0)
Çevrim-6	7 (0)	85 (1)	1.0 (1)
Çevrim-7	5 (-1)	55 (0)	1.0 (1)
Çevrim-8	9 (1)	85 (1)	0.6 (0)
Çevrim-9	5 (-1)	25 (-1)	0.6 (0)
Çevrim-10	7 (0)	85 (1)	0.2 (-1)
Çevrim-11	5 (-1)	55 (0)	0.2 (-1)
Çevrim-12	7 (0)	55 (0)	0.6 (0)
Çevrim-13	9 (1)	25 (-1)	0.6 (0)
Çevrim-14	7 (0)	55 (0)	0.6 (0)
Çevrim-15	7 (0)	55 (0)	0.6 (0)

İstatistiksel analizin ikinci aşamasında, Çizelge 2.2.'de gösterilen şartlardan elde edilen verilere dayanarak her bir yanıt değişkeni (Y1: Süpernatant Bulanıklığı; Y2: Sediment Kalınlığı; Y3: Elektrik Maliyeti) için ilk ikinci dereceden modeller oluşturulmuştur. İstatistiksel analiz, bu modellerin istatistiksel göstergelerinin, yüksek sıcaklıktaki elektrokoagülasyon işleminin ve sistem parametrelerinin optimizasyonunun daha iyi anlaşılması için geliştirilmeye çalışılmıştır. Bu sistematik gelişme için Box-Cox

dönüşüm tekniği kullanılmıştır. Bu üç modelde elde edilenler, her yanıt değişkeni için farklı dönüşümler (Y1, Y2 ve Y3 için) ayrı ayrı uygulanarak minimize edilmiştir. Bunun ardından yeni dönüştürülmüş modeller oluşturulmuştur. Bu şekilde güvenilir ve tahmin gücü yüksek bir model olduğu kanıtlanmıştır. İstatistiksel çalışmanın son aşamasında, her yanıt değişkeninin en aza indirilmesi için istenilebilirlik (desirability) tahminleri yapılmıştır. Modellerin istenen yüzeyleri görsel ve matematiksel olarak incelenmiş, ve yüksek sıcaklıktaki elektrokoagülasyon performansını maksimuma çıkarmak için tüm girdi parametreleri aynı anda optimize edilmiştir.

Diğer taraftan sulu koagülant maddenin hidroliz davranışını ortaya çıkarmak için alüminyumun sulu kimyası da analiz edilmiştir. Sulu türler açık kaynaklı program olan Visual Minteq yardımı ile tanımlanmış ve ölçülmüştür. Farklı pH seviyelerinde ve süspansiyon sıcaklıklarında, alüminyum türlerinin dağılımı belirtilmiştir. Bu teorik çalışmanın sonuçları, yüksek sıcaklık elektrokoagülasyonunun ana mekanizmasını açıklamak için istatistiksel çalışmanın bulgularıyla bütünleştirilmiştir.

Bu tez çalışması elektrokoagülasyon yöntemi ile kolloidal killerin suda arıtılması konusunu ele almıştır. Bu amaçla konu ile yakından ilgili olan önceki literatür yayınından yardım alınmış ve tez çalışması bu literatür bilgisi üzerine temellendirilerek geliştirilmiştir (Çırak, 2018).

3. DENEYSEL SONUÇLAR

3.1. Karakterizasyon Sonuçları

Kimyasal bileşimini tanımlamak için X-Işını Floresan (XRF) spektroskopisi uygulanan kil malzemesinin elementel ve oksit formundaki element dağılımı Çizelge 3.1. ve 3.2.'de verilmiştir. Numunedeki en fazla bulunan elementler kalsiyum, silisyum ve magnezyum olarak görülmektedir. Oksit forma bakıldığında ise aynı şekilde CaO; %39.94, SiO₂; %27.83 ve Mg; %12.74 oranında bulunmuştur. Na₂O, Al₂O₃, P₂O₅, SO₃, K₂O ve Fe₂O₃ gibi diğer elementlerin oksitlerinin yüzdesi %10'dan düşüktür.

Çizelge 3.1. Kolloid malzemenin elementel kompozisyonu

<u>Sembol</u>	<u>Element</u>	<u>Konsantrasyon (%)</u>
Na	Sodyum	3,31
Mg	Magnezyum	7,685
Al	Aluminyum	4,527
Si	Silisyum	13,01
P	Fosfor	0,00603
S	Sülfür	0,01538
Cl	Klor	0,00885
K	Potasyum	1,063
Ca	Kalsiyum	28,55
Ti	Titanyum	0,2048
V	Vanadyum	< 0,00051
Cr	Krom	< 0,00051

Çizelge 3.1. (devam)

Mn	Mangan	0,0703
Fe	Demir	3,113
Co	Kobalt	< 0,00030
Ni	Nikel	0,01497
Cu	Bakır	0,0969
Zn	Çinko	< 0,0018
Ge	Germanyum	0,00424
As	Arsenik	< 0,00010
Se	Selenyum	0,00566
Br	Brom	0,00096
Sr	Stronsiyumum	0,07106
Y	İtriyum	0,00067
Zr	Zirkonyum	< 0,051
Nb	Niobyum	< 0,0010
Mo	Molibden	0,00077
Ag	Gümüş	< 0,00051
Cd	Kadmiyum	< 0,00051
In	İndiyum	< 0,00051
Sn	Kalay	< 0,00061
Sb	Antimuan	< 0,00061
Te	Tellür	< 0,00071
Ba	Baryum	< 0,00081

Çizelge 3.1. (devam)

La	Lantan	< 0,0010
W	Volfram	< 0,00020
Hg	Civa	< 0,00020
Tl	Talyum	< 0,00020
Pb	Kurşun	< 0,00020
Bi	Bizmut	< 0,00020
	Toplam	61,76

Çizelge 3.2. Kolloid malzemenin oksit formdaki kompozisyonu

<u>Sembol</u>	<u>Element</u>	<u>Konsantrasyon (%)</u>
Na ₂ O	Sodyumoksit	4,46
MgO	Magnezyumoksit	12,74
Al ₂ O ₃	Aluminyumoksit	8,553
SiO ₂	Silisyumoksit	27,83
P ₂ O ₅	Fosforoksit	0,01381
SO ₃	Sülfüroksit	0,03842
Cl	Klor	0,00885
K ₂ O	Potasyumoksit	1,280
CaO	Kalsiyumoksit	39,94
TiO ₂	Titanyumoksit	0,3416
V ₂ O ₅	Vanadyumoksit	< 0,00090
Cr ₂ O ₃	Kromoksit	< 0,00074

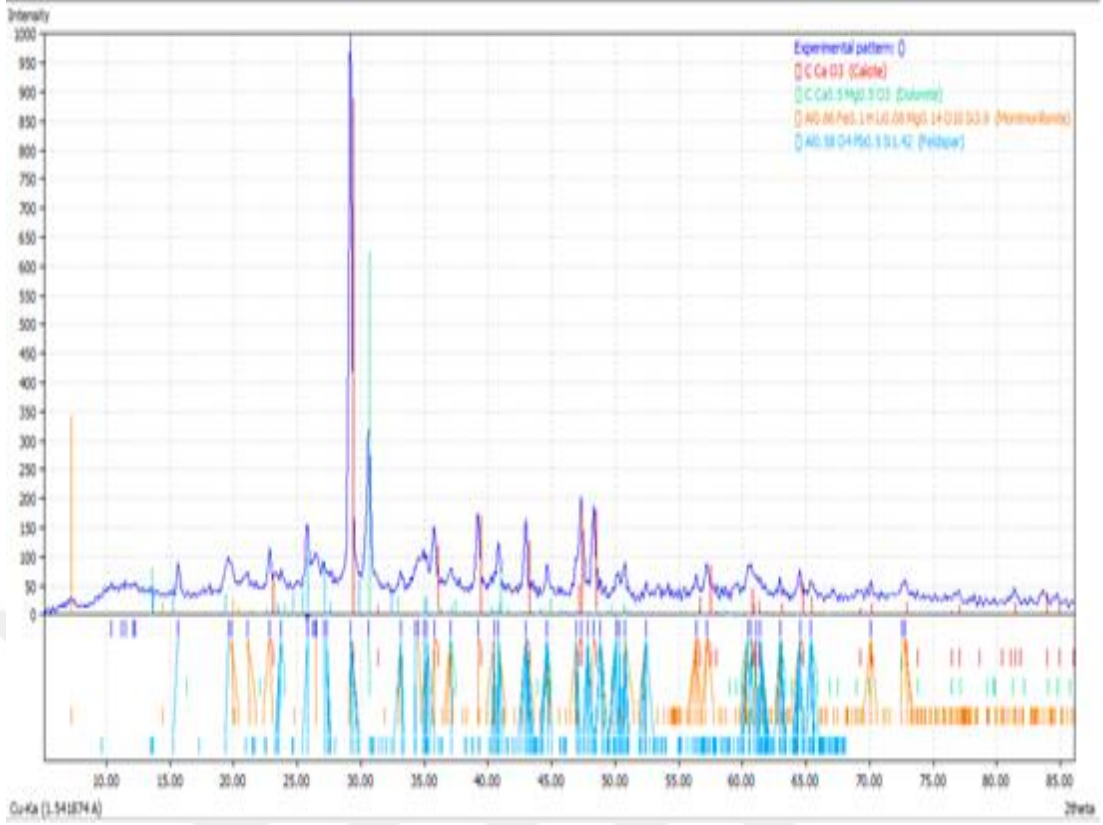
Çizelge 3.2. (devam)

MnO	Manganoksit	0,0907
Fe ₂ O ₃	Demiroksit	4,450
CoO	Kobaltoksit	< 0,00039
NiO	Nikeloksit	0,01905
CuO	Bakıroksit	0,1213
ZnO	Çinkooksit	< 0,0023
Ge	Germanyum	0,00424
As ₂ O ₃	Arsenikoksit	< 0,00013
Se	Selenyum	0,00566
Br	Brom	0,00096
SrO	Stronsiyumoksit	0,08404
Y	İtriyum	0,00067
ZrO ₂	Zirkonyumoksit	< 0,068
Nb ₂ O ₅	Niobyumoksit	< 0,0014
Mo	Molibden	0,00077
Ag	Gümüş	< 0,00051
Cd	Kadmiyum	< 0,00051
In	İndiyum	< 0,00051
SnO ₂	Kalayoksit	< 0,00077
Sb ₂ O ₅	Antimuanoksit	< 0,00080
Te	Tellür	< 0,00071
Ba	Baryum	< 0,00081

Çizelge 3.2. (devam)

La	Lantan	< 0,0010
WO ₃	Volframoksit	< 0,00025
Hg	Civa	< 0,00020
Tl	Talyum	< 0,00020
PbO	Kurşunoksit	< 0,00022
Bi	Bizmut	< 0,00020
	Toplam	100,00

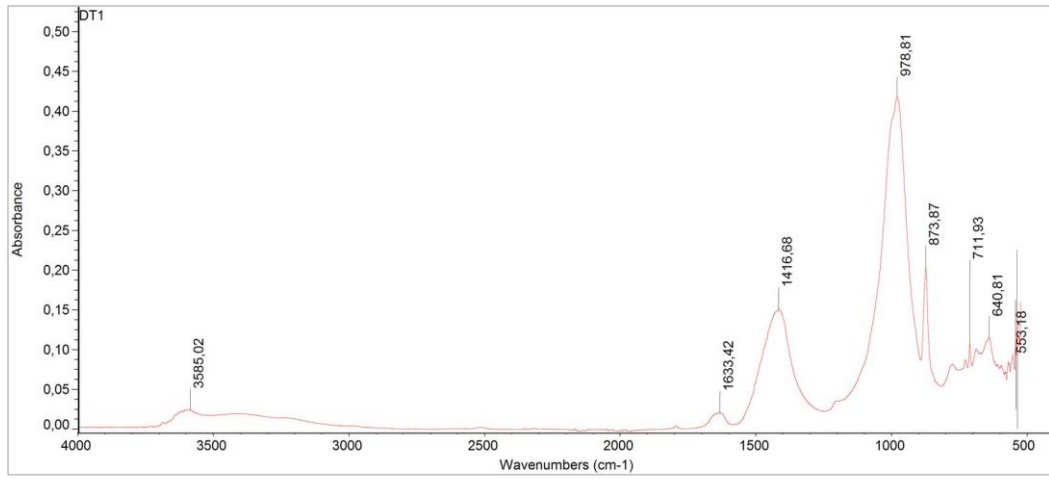
Kullanılan killi malzemenin mineralojik bileşimini belirlemek için X Işını Kırınımı (XRD) yönteminden yararlanılmıştır. X-Işını difraktogramı Şekil 3.1.'de gösterilmektedir. Tepe pozisyonları (2theta değerleri) göz önüne alındığında, mineralojik karakterizasyon niteliksel analize göre, numunede karbonat minerallerinin ve silikat minerallerinin olduğu belirlenmiştir. Bu kristal fazların doğru bir şekilde tanımlanması, elektrokoagülasyon çalışması açısından önemlidir. Çünkü bu ince kristalize fazlar, literatüre göre çok yüksek bir koloidal stabilite göstermektedir (Hoşten ve Çirak, 2013; Degueldre ve Cloet, 2016).



Şekil 3.1. Kolloid numunenin XRD analiz sonucu

Çalışmanın karakterizasyon bölümünde malzeme FTIR yöntemiyle de analiz edilmiştir (Şekil 3.2.). $540\text{-}553\text{ cm}^{-1}$, $640\text{-}649\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar, feldspat mineralinin varlığına, (Özün ve Atalay, 2016), 712 cm^{-1} ve 874 cm^{-1} 'deki bantlar ise karbonat minerallerine işaret etmektedir (Ji ve arkadaşları, 2009). Ayrıca, IR spektrumundaki 978 cm^{-1} dalga boyları, montmorillonit gibi şişme tipli kil mineralinin varlığını doğrulayan katmanlı bir silikatın Si-O gerginliğini göstermiştir (Aleksieva ve diğerleri, 2009). 1633 cm^{-1} 'deki bant da bu bulgu ile aynı şekilde destekleyerek smektit grubu mineralinin varlığını işaret etmektedir (Djomgoue ve Njopwouo, 2013). Bununla birlikte, aglomerasyon işlemi göz önüne alındığında bu IR spektrumundan türetilen en önemli çıkarım, numunenin O-H gerilmesi durumuydu (Şekil 3.2.). Genel olarak, $3750\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan bantlar, yüzey hidroksil gruplarını belirtmektedir (Graetsch ve diğerleri, 1985). Literatür bilgisine göre, 3750 cm^{-1} 'e yakın yüksek dalgalanmalar, aglomerasyon işlemi için hayati önem taşıyan izole (serbest) hidroksil olarak kabul edilir (Hoşten ve Çırak, 2013). Buna ek olarak, bu bantların düşük frekansı, bu spesifik hidroksil grupları ile ilgili daha kısa bağlara işaret etmektedir

(Nakamoto ve diğeri, 1955). Şekil 3.2.'de belirtilen IR spektrumu, bu çalışmada kullanılan örneğin 3585 cm⁻¹'de izole edilmiş (serbest) hidroksil yerine bağlanmış hidroksil olarak sınıflandırılabilir düşük frekanslı ve çok geniş bir bant olduğunu ortaya koymuştur. Bunun anlamı, bu süspansiyondaki partikülün, bu partikül yüzeylerinde izole edilmiş hidroksil gruplarının bulunmamasından ve bu hidroksillerin daha kısa bağ uzunluğundan dolayı aglomera ve / veya polimer kaynaklı flokülasyona karşı doğal bir eğilimi olmadığı anlamına gelmektedir. IR spektrumuna dayanan bu çıkarım, bu kolloitlerin dengesizleşmesine ilişkin fizikokimyasal sorunu açıklamaktadır.



Fri Jun 30 15:23:08 2017 (GMT+03:00)

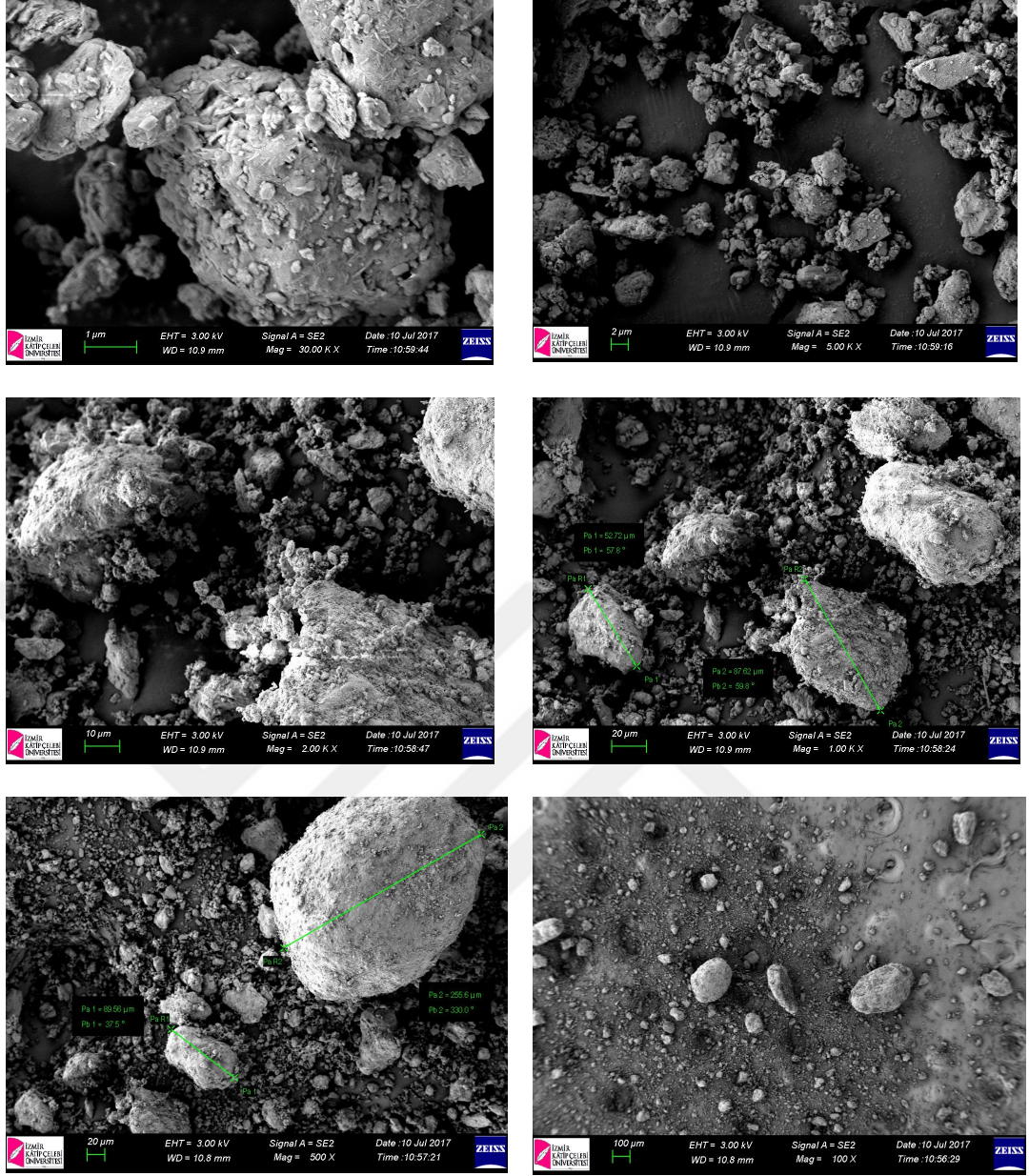
FIND PEAKS:

Spectrum: DT1
Region: 4000,00 400,00
Absolute threshold: -0,001
Sensitivity: 50

Position:	Intensity:
536,23	0,141
542,20	0,110
553,18	0,0905
640,81	0,114
711,93	0,108
873,87	0,203
978,81	0,418

Şekil 3.2. Kolloid numunenin FTIR analiz sonucu

Karakterizasyon bölümünün sonunda kil malzemesi, SEM cihazı kullanılarak morfolojik analize tabi tutulmuştur. Elde edilen görüntüler Şekil 3.3.'te görülmektedir. Bu görüntüler incelendiğinde, kil yüzeyinde homojen bir dağılım olmadığı görülmektedir. Ayrıca kil yapısında farklı büyüklüklere sahip gelişigüzel dağılmış gözenekler bulunmaktadır. Yüzey görüntülerindeki koyu gri bölgeler bu gözenekleri göstermektedir.



Şekil 3.3. Kolloid numunenin SEM analiz sonucu

3.2. İstatistiksel Modeller

Karakterizasyon çalışmalarının ardından toplanan deneysel veriler istatistiksel yazılımla işlenmiştir. Standart regresyon prosedürü, yanıt değişkenlerinin her biri için Çizelge 3.3., 3.4. ve 3.5.'te verilen ön kuadratik matematiksel modelleri vermiştir. Belirtilen ANOVA tablolarındaki tüm R^2 değerlerinin %80'den büyük olmasına rağmen, özellikle Çizelge 3.3. ve 3.4.'te verilen modeller için tatmin edici derecede

yüksek olmamıştır. Diğer geleneksel regresyon formları (lineer, kübik vb.) ve ikinci dereceden form, bu çalışmada sadece ikinci dereceden modellerin sunulmasına rağmen yüksek performanslı matematiksel modeller elde etmek için test edilmiştir. Ancak hiçbirinden beklenen performans alınamamıştır. Ayrıca, bu ön modellere ait tüm p değerleri 0,05'ten büyük çıkmıştır. Sonuç olarak çıkan p değerleri, bu modellerin istatistiksel önemsizliğini doğrulamakla birlikte, bu ön modellerin bu verimsizliği göz önüne alındığında, yeni matematiksel modellere ihtiyaç duyulmuş ve bu nedenle, bir sonraki adımda Box-Cox dönüşümü kullanılarak her yanıt için tahmin gücü yüksek modeller üretilmeye çalışılmıştır.

Çizelge 3.3. Süpernatın bulanıklığı yanıtı için ön kuadratik model (Y1)

Regression coefficients and related std. errors		
Effect	Estimate	Std. Error
Constant	214,783	145,355
A:pH	-52,8496	69,9291
B:Temper.	-5,98731	3,29468
C:Elec.Cur.	-41,2229	231,106
AA	5,20187	4,73008
AB	0,041833	0,302968
AC	-42,2563	22,7226
BB	0,025536	0,0210226
BC	2,34417	1,51484
CC	160,922	118,252

R-squared = 81,59 %
Adjusted R-squared = 48,47 %
Predictive R-squared = 12,69 %
Standard Error of Est. = 18,1781
Mean absolute error = 8,36233

ANOVA (Analysis of Variance)				
Source	Sum of Squares	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	188,739	188,739	0,57	0,4839
B:Temper.	1091,26	1091,26	3,3	0,1289
C:Elec.Cur	10,5136	10,5136	0,03	0,8654
AA	399,648	399,648	1,21	0,3216
AB	6,3001	6,3001	0,02	0,8956
AC	1142,78	1142,78	3,46	0,122
BB	487,565	487,565	1,48	0,2787
BC	791,297	791,297	2,39	0,1824
CC	611,939	611,939	1,85	0,2317
Total error	1652,21	330,442		
Total (corr)	8979,22			

Bulanıklık = - 52,8496*pH - 5,98731*Sıcaklık - 41,2229*Elektrik Akımı + 5,20187*pH² + 0,0418333*pH*Sıcaklık - 42,2563*pH*Elektrik Akımı + 0,0255361*Sıcaklık² + 2,34417*Sıcaklık*Elektrik Akımı + 160,922*Elektrik Akımı² + 214,783

Çizelge 3.4. Sediment kalınlığı yanıtı için ön kuadratik model (Y2)

Regression coefficients and related std. errors		
Effect	Estimate	Std. Error
Constant	-5,96944	2,62172
A:pH	4,29167	1,26129
B:Temper.	0,00611111	0,0594252
C:Elec. Cur.	3,04167	4,16839
AA	-0,35	0,085315
AB	0,0108333	0,00546453
AC	0,1875	0,40984
BB	-0,00072222	0,00037918
BC	-0,0166667	0,0273227
CC	-0,9375	2,13287

R-squared = 89,24 %
Adjusted R-squared = 69,88 %
Predictive R-squared = 23.14 %
Standard Error of Est. = 0,327872
Mean absolute error = 0,146667

ANOVA (Analysis of Variance)				
Source	Sum of Squares	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	1,2446	1,2446	11,58	0,0192
B:Temper.	0,00113686	0,00113686	0,01	0,9221
C:Elec. Cur.	0,0572395	0,0572395	0,53	0,4983
AA	1,80923	1,80923	16,83	0,0093
AB	0,4225	0,4225	3,93	0,1042
AC	0,0225	0,0225	0,21	0,6665
BB	0,39	0,39	3,63	0,1152
BC	0,04	0,04	0,37	0,5685
CC	0,0207692	0,0207692	0,19	0,6786
Total error	0,5375	0,1075		
Total (cor.)	4,99733			

Sediment Kalınlığı = $4,29167 \cdot \text{pH} + 0,00611111 \cdot \text{Sıcaklık} + 3,04167 \cdot \text{Elektrik Akımı} - 0,35 \cdot \text{pH}^2 + 0,0108333 \cdot \text{pH} \cdot \text{Sıcaklık} + 0,1875 \cdot \text{pH} \cdot \text{Elektrik Akımı} - 0,00072222 \cdot \text{Sıcaklık}^2 - 0,0166667 \cdot \text{Sıcaklık} \cdot \text{Elektrik Akımı} - 0,9375 \cdot \text{Elektrik Akımı}^2 - 5,96944$

Çizelge 3.5. Elektrik maliyeti yanıtı için ön kuadratik model (Y3)

Regression coefficients and related std. errors		
Effect	Estimate	Std. Error
average	-0,333082	0,248631
A:pH	0,138441	0,119614
B:Temper.	0,00360302	0,00563559
C:Elec. Cur.	0,106603	0,395309
AA	-0,00735868	0,00809085
AB	-0,00076299	0,00051823
AC	0,0855741	0,0388672
BB	4,15718E-05	3,5959E-05
BC	-0,0104591	0,00259115
CC	0,374715	0,202271

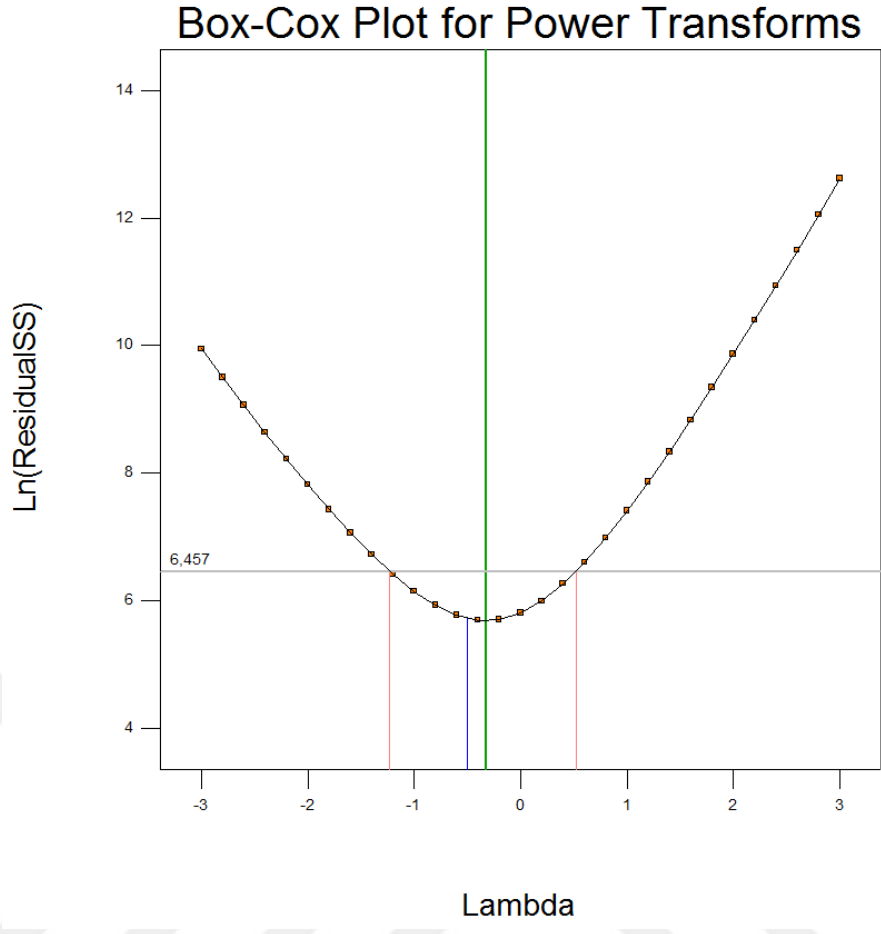
R-squared = 97,28 %
Adjusted R-squared = 92,39 %
Predicted R-squared = 75.61 %
Standard Error of Est. = 0,0310938
Mean absolute error = 0,0140699

ANOVA (Analysis of Variance)				
Source	Sum of Squares	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,00129512	0,00129512	1,34	0,2994
B:Temper.	0,00039519	0,00039519	0,41	0,5507
C:Elec. Cur.	7,0309E-05	7,0309E-05	0,07	0,7982
AA	0,00079976	0,00079976	0,83	0,4048
AB	0,00209577	0,00209577	2,17	0,2009
AC	0,00468668	0,00468668	4,85	0,0789
BB	0,00129217	0,00129217	1,34	0,2999
BC	0,0157524	0,0157524	16,29	0,01
CC	0,00331803	0,00331803	3,43	0,1231
Total error	0,00483411	0,00096682		
Total (cor.)	0,177944			

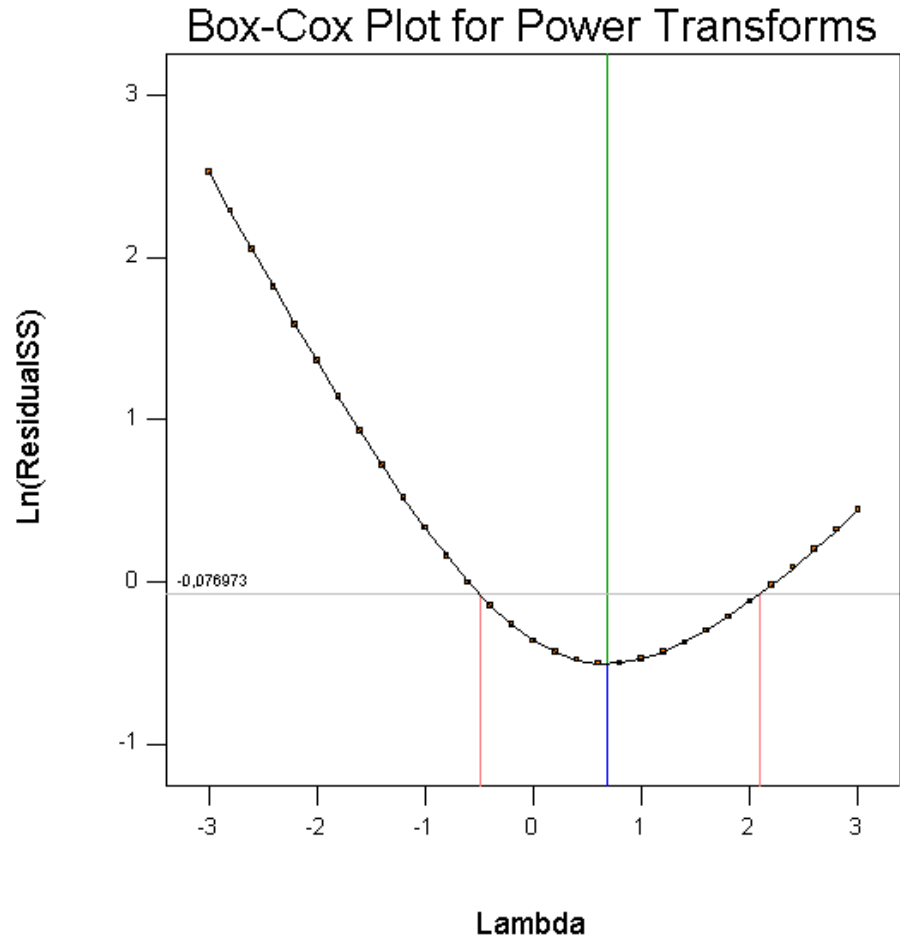
Elektrik Maliyeti = $0,138441 \cdot \text{pH} + 0,00360302 \cdot \text{Sıcaklık} + 0,106603 \cdot \text{Elektrik Akımı} - 0,00735868 \cdot \text{pH}^2 - 0,000762992 \cdot \text{pH} \cdot \text{Sıcaklık} + 0,0855741 \cdot \text{pH} \cdot \text{Elektrik Akımı} + 0,0000415718 \cdot \text{Sıcaklık}^2 - 0,0104591 \cdot \text{Sıcaklık} \cdot \text{Elektrik Akımı} + 0,374715 \cdot \text{Elektrik Akımı}^2 - 0,333082$

3.3. Box-Cox Dönüşümü İçin En İyi λ -Lambda Değerlerinin Belirlenmesi

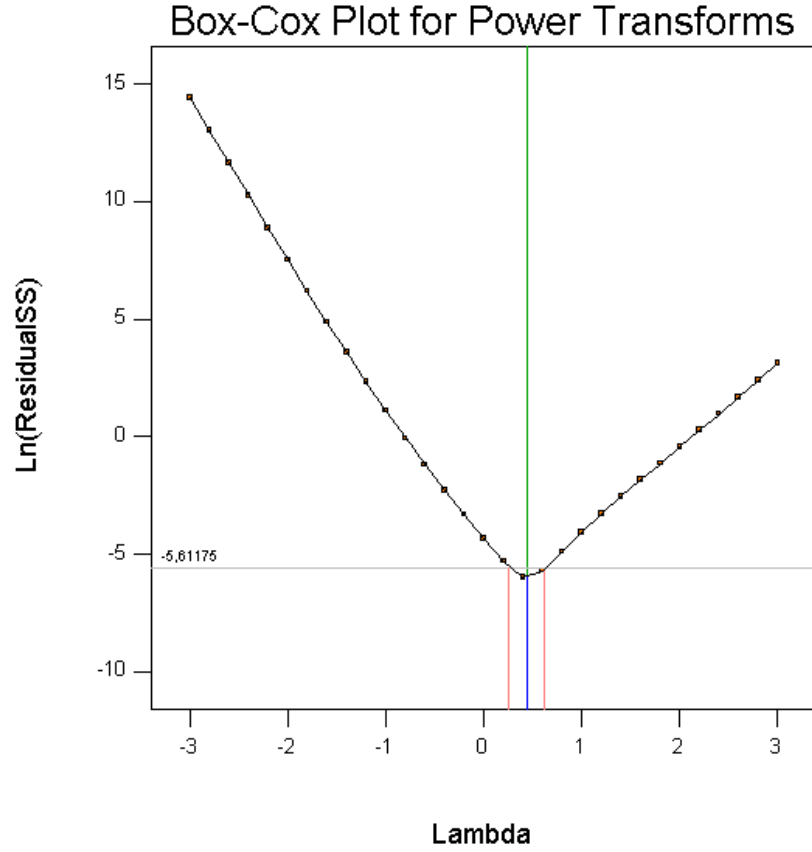
Önceki ön modeller (Çizelge 3.3., 3.4. ve 3.5.) istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve modellerin R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri arasında anlamlı fark olduğu belirlenmiştir. Modellerin önceki R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri sayesinde, bu çok parametrelili modellerin (Çizelge 3.3., 3.4. ve 3.5.) özellikle optimizasyon çalışmaları için yeterli olmayacağı düşünülebilir. İstatistiksel geliştirme için, Box-Cox Transformation adı verilen bir dönüşüm tekniği uygulanmıştır. Bu teknik sayesinde, bağımlı veya bağımsız değişkenler dönüştürülebilir. Ancak bu çalışmada, hesaplama ve yorum aşamasını kolaylaştırmak için bağımlı değişkenlerin dönüştürülmesi tercih edilmiştir. “-3” ve “+3” arasındaki değişken λ -lambda değerleri, en uygun dönüşümü bulmak için her bir bağımlı değişken için ayrı ayrı test edilmiştir. Doğal logaritma formundaki karşılık gelen yanıtların her biri için, yani süpernatant bulanıklığı, sediment kalınlığı ve elektriğin maliyeti için λ -lambda değerlerine karşı çizilmiştir (sırasıyla Şekil 3.4., 3.5. ve 3.6.). Şekil 3.4., 3.5., ve 3.6.'da verilen tüm artıklar incelendiğinde, karşılık gelen minimum kalıntılara sahip gerekli λ -lambda değerleri belirlenmiştir. Bu λ -lambda değerleri modellerin dönüşümünde kullanılmıştır. Bu bulgulara göre, süpernatant bulanıklığı, sediment kalınlığı ve elektrik maliyeti için λ -lambda değerleri sırasıyla -0,5, 0,68 ve 0,44 olarak tespit edilmiştir. Artıkların en aza indirilmesi nedeniyle, modellerin kapasitesinde önemli iyileşme hedeflenmiştir.



Şekil 3.4. Süpernatın bulanıklık modeli için optimum lambda değerinin belirlenmesi



Şekil 3.5. Son sediment kalınlığı modeli için optimum lambda değerinin belirlenmesi



Şekil 3.6. Elektrik tüketim modeli için optimum lambda değerinin belirlenmesi

3.4. Dönüştürülmüş İstatistiksel Modeller ve 3 Boyutlu Yanıt Yüzeyleri

Λ -lambda değerlerinin belirlenmesinden sonra, dönüştürülen modeller her bir yanıt değişkeni için oluşturulmuştur (Çırak, 2018). Geliştirilen modellerin tahmini, çizelge 3.6., 3.7. ve 3.8.'de belirtilmiştir. Bu tahminler kullanılarak, deneysel bulguları tanımlayan güvenilir matematiksel modeller elde edilmiştir. Süpernatant bulanıklığı için ikinci dereceden matematiksel model A, B, AA, AB, AC, BB ve CC'yi; sedimentasyon kalınlığının kuadratik matematiksel modelinde A, C, AA, AB, BB; elektriğin maliyeti kuadratik modeli A, C, AA, AB, AC, BB, BC ve CC (A: pH, B: Sıcaklık ve C: Elektrik Akımı) parametrelerine sahiptir. Çizelge 3.6., 3.7. ve 3.8.'de de gösterildiği gibi, bu gelişmiş modellerin tümü tüm girdi parametrelerini (1. derece ve/veya 2. derece) içermektedir; bunlar pH, sıcaklık ve elektrik akımıdır. Bu modellerin ANOVA tabloları da bu etkileşimi doğrulamıştır ve çizelge 3.6., 3.7. ve

3.8.'de gösterildiği gibi $p < 0,05$ değeri olan istatistiksel olarak en önemli parametrelere işaret etmiştir. Süpernatant bulanıklık modelinin, sedimantasyon kalınlık modelinin ve elektrik modelinin R^2 değerleri sırasıyla %99.87, %99.94 ve %99.54 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç değişkenliğin büyük ölçüde önerilen gelişmiş modeller tarafından başarıyla açıklandığı anlamına gelmektedir. Ayrıca, süpernatant bulanıklık modelinin ayarlanmış R^2 değerleri, sedimantasyon kalınlığı modeli ve elektrik modelinin maliyeti sırasıyla %99.68, %99.89 ve %99.01 olarak bulunmuştur. Bu düzeltilmiş R^2 değerleri, daha önce R^2 değerleri ile karşılaştırıldığında, Box-Cox dönüşümü nedeniyle ayarlanan R^2 değerlerinin belirgin şekilde arttığı için birbirlerine çok yakın oldukları ortaya çıkmıştır. Modellerin yüksek tahmin kabiliyeti, öngörülen R^2 değerleri ile doğrulanmıştır. Bu istatistiksel çıktılara ek olarak tahminlerin standart hatası ve modellerin ortalama mutlak hatası azalmıştır. Her bir model için Durbin-Watson istatistikleri adı verilen başka bir istatistiksel analiz yapılmıştır. Bu istatistiksel prosedürün sonuçları ayrıca çizelge 3.6., 3.7. ve 3.8.'de verilmiştir. Süpernatant bulanıklık modelinin Durbin-Watson istatistikleri, sedimantasyon kalınlığı modeli ve elektrik maliyeti modelinin değerleri sırasıyla 2.38064, 1.744 ve 2.02231 olarak bulunmuştur. Bu istatistikler, artıklar arasında Durbin-Watson istatistiklerinin 2'ye çok yakın olması ve tüm p değerlerinin 0.05'ten büyük olması nedeniyle artıklar arasında bir oto-korelasyon olmadığını kanıtlamıştır.

Çizelge 3.6. Box-Cox dönüşümü ile geliştirilmiş süpernatant bulanıklık modeli (lambda=-0.5)

Estimated effects for Turbidity ^{-0,5}		
Effect	Estimate	Std. Error
average	-1,50126	0,437795
A:pH	0,802228	0,226776
B:Temp.	0,029372	0,010457
AA	-0,0587442	0,0156095
AB	-0,00182726	0,00100109
AC	0,167479	0,0506765
BB	-6,6527E-05	6,9376E-05
CC	-0,897385	0,294138
R-squared = 99.87 %		
Adjusted R-squared = 99.68 %		
Predictive R-squared = 98.29 %		
Standard Error of Est. = 0,0600656		
Mean absolute error = 0,0305193		
Durbin-Watson statistic = 2,38064 (P=0,8571)		

Analysis of Variance for Turbidity ^{-0,5}					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,0451496	1	0,0451496	12,51	0,0095
B:Temp.	0,0284646	1	0,0284646	7,89	0,0262
AA	0,0510979	1	0,0510979	14,16	0,007
AB	0,0120199	1	0,0120199	3,33	0,1107
AC	0,0394059	1	0,0394059	10,92	0,013
BB	0,0033177	1	0,0033177	0,92	0,3695
CC	0,0335821	1	0,0335821	9,31	0,0186
Total error	0,0252551	7	0,0036079		
Total (cor.)	0,282461	14			
$\text{Bulanıklık}^{-0,5} = 0,802228*\text{pH} + 0,029372*\text{Sıcaklık} - 0,0587442*\text{pH}^2 - 0,00182726*\text{pH}*\text{Sıcaklık} + 0,167479*\text{pH}*\text{Elektrik Akımı} - 0,0000665272*\text{Sıcaklık}^2 - 0,897385*\text{Elektrik Akımı}^2 - 1,50126$					

Çizelge 3.7. Box-Cox dönüşümü ile geliştirilmiş sediment kalınlığı modeli (lambda=0.68)

Estimated effects for Sediment Thickness ^{0,68}		
Effect	Estimate	Std. Error
average	-2,76842	0,918348
A:pH	2,39241	0,534875
C:Elec. Cur.	1,27079	0,257236
AA	-0,191338	0,0377007
AB	0,00634788	0,00179878
BB	-0,00044393	0,00011482
R-squared = 99.94 %		
Adjusted R-squared = 99.89 %		
Predictive R-squared = 99.72 %		
Standard Error of Est. = 0,145515		
Mean absolute error = 0,0938228		
Durbin-Watson statistic = 1,744 (P=0,4068)		

Analysis of Variance for Sediment Thickness ^{0,68}					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,423625	1	0,423625	20,01	0,0015
C:Elec. Cur.	0,516766	1	0,516766	24,41	0,0008
AA	0,545401	1	0,545401	25,76	0,0007
AB	0,263702	1	0,263702	12,45	0,0064
BB	0,316555	1	0,316555	14,95	0,0038
Total error	0,19057	9	0,0211745		
Total (cor.)	1,57371	14			
$\text{Sediment Kalınlığı}^{0,68} = 2,39241*\text{pH} + 1,27079*\text{Elektrik Akımı} - 0,191338*\text{pH}^2 + 0,00634788*\text{pH}*\text{Sıcaklık} - 0,000443932*\text{Sıcaklık}^2 - 2,76842$					

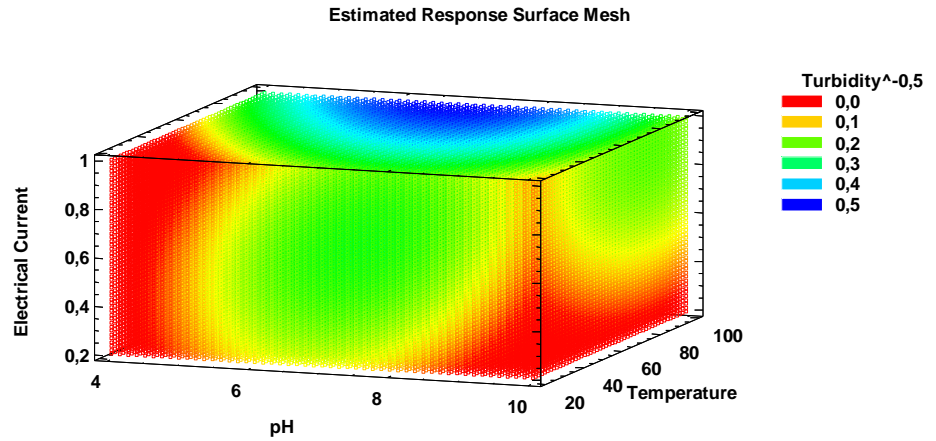
Çizelge 3.8. Box-Cox dönüşümü ile geliştirilmiş elektrik tüketimi maliyeti modeli (lambda=0.44)

Estimated effects for Cost of Electricity Consumption ^{0,44}		
Effect	Estimate	Std. Error
average	-0,541429	0,178754
A:pH	0,250607	0,0967318
C:Elec. Cur.	1,55851	0,323704
AA	-0,0115082	0,00667458
AB	-0,00070615	0,00032765
AC	0,036974	0,0321105
BB	3,71414E-05	2,1161E-05
BC	-0,00619848	0,00205763
CC	-0,377858	0,166864
R-squared = 99,54 %		
Adjusted R-squared = 99,01 %		
Predictive R-squared = 97,41 %		
Standard Error of Est. = 0,0256884		
Mean absolute error = 0,0129081		
Durbin-Watson statistic = 2,02231 (P=0,6105)		

Analysis of Variance for Cost of Electricity ^{0,44}					
Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:pH	0,00442917	1	0,00442917	6,71	0,0412
C:Elec. Cur.	0,0152966	1	0,0152966	23,18	0,003
AA	0,00196173	1	0,00196173	2,97	0,1354
AB	0,00306518	1	0,00306518	4,64	0,0746
AC	0,00087493	1	0,00087493	1,33	0,2934
BB	0,00203293	1	0,00203293	3,08	0,1298
BC	0,00598838	1	0,00598838	9,07	0,0236
CC	0,00338378	1	0,00338378	5,13	0,0642
Total error	0,00395936	6	0,00065989		
Total (cor.)	0,433718	14			
Elektrik Maliyeti ^{0,44} = 0,250607*pH + 1,55851*Elektrik Akımı - 0,0115082*pH ² - 0,000706152*pH*Sıcaklık + 0,036974*pH*Elektrik Akımı + 0,0000371414*Sıcaklık ² - 0,00619848*Sıcaklık*Elektrik Akımı - 0,377858*Elektrik Akımı ² - 0,541429					

Süpernatan bulanıklığı için elde edilen matematiksel denklem (Çizelge 3.6.) temel alınarak, cevap yüzeyi ağları, Şekil 3.7.'de gösterildiği gibi üretilmiştir. Şekil 3.7.'de kırmızı renk en yüksek bulanıklık bölgelerini sembolize ederken mavi renk en düşük bulanıklık bölgesini temsil etmektedir. Görsel olarak da belirtildiği gibi üç parametrenin hepsinin yanıt değişkeni üzerinde doğrudan ve baskın bir etkisi vardır. Süspansiyon sıcaklığı ve süspansiyon pH'ı süpernatan bulanıklığının giderilmesine ilişkin en etkili parametreler gibi görünmektedir. Süspansiyon pH'ının sınır seviyelerinde, en yüksek bulanıklık değerleri gözlenmektedir. Diğer taraftan, süspansiyon pH'ının orta seviyelerinde (nötr pH civarında), en düşük bulanıklık değerleri elde edilmiştir. Bu bulgu, süspansiyon pH'ının, elektrokoagülasyonun sulu kimya vasıtasıyla etkili bir şekilde yönetilmesi için hayati bir parametre olduğunu kanıtlamıştır. Elektrik akımı ayrıca kolloidal sistemin süpernatan bulanıklığını da azaltmıştır. Bununla birlikte, elektrik akımında 0,2A'dan 1A'ya yükselme, bulanıklığın giderilmesini beklendiği kadar arttırmamıştır. Her ne kadar 1A'da çok şiddetli elektrokimyasal reaksiyonlar gözlemlenmiş olsa da, elektrokoagülasyon performansını hafifçe arttırmıştır. Elektrokoagülasyonun bu hafif performans iyileştirmesinin sonucu olarak, bu çalışmaya, işlem maliyetini en aza indirmek için elektrik tüketimi dahil edilmiştir. Bulanıklığın giderilmesinin süspansiyon sıcaklığına bağlı olduğu Şekil 3.7.'de açık bir şekilde görülmektedir. Oda sıcaklığında yapılan

elektrokoagülasyon deneyleri en yüksek performansı vermemiştir. Süspansiyon sıcaklıkları 85 °C'ye çıkarıldığında, süpernatant bulanıklığı önemli ölçüde azalmıştır. Bu yanıt yüzey ağına göre, en düşük bulanıklık bölgesi sıcaklıkların artmasıyla 0 NTU ve 4 NTU arasında bulunmuştur. Şekil 3.7.'deki mavi bölge bu en düşük bulanıklık bölgesini belirlemiştir. Süspansiyon pH ve sıcaklık kombinasyonunun bu elektrokoagülasyon çalışması boyunca tüm fizikokimyayı yönettiği görülmektedir. Bu nedenle, sulu pH iyonlarının ve bunların hidrolize türlerinin, süspansiyon pH'ının ve süspansiyon sıcaklığının eşzamanlı etkisine bağlı olarak davranışı, altta yatan mekanizmayı ayrı bir bölümde açıklamak için belirlenmiştir.

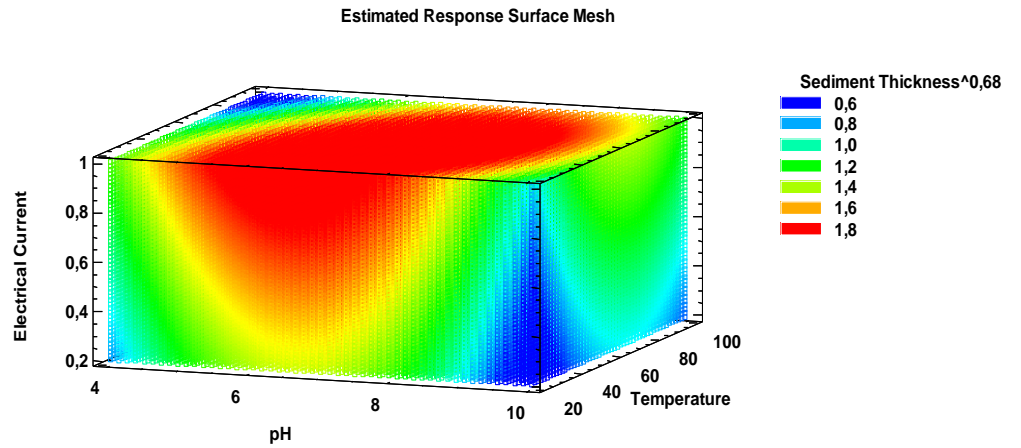


Şekil 3.7. Süpernatant bulanıklık modeli için tahmini yanıt yüzey ağları

İşlemdaki ikinci yanıt değişkeni sediment kalınlığıdır. Elektrokoagülasyondan sonra elde edilen bu çamurlu kısmın hacmi de katı-sıvı ayrılma performansı için iyi bir göstergedir. Bu çalışma için bu yanıt değişkeninin değişimi, Şekil 3.8.'de görsel olarak özetlenmiştir. Şekil 3.7.'de gösterildiği gibi, kırmızı renkli bölge, Şekil 3.8.'deki sediment kalınlığına göre (2.4 - 3.0 cm) en olumsuz sonuçları temsil etmiştir. Süpernatant bulanıklığının ve sediment kalınlığının yanıt yüzeyleri birbirleriyle karşılaştırıldığında, bu kırmızı renkli bölgelerin (uygun olmayan) dağılımının ve konumunun birbirinden tamamen farklı olduğu görülmüştür. Bu yanıtlar arasındaki bu karşıtlık ironik görünmesine rağmen, arkasında gerçek ve teknik bir neden olduğu tahmin edilmiştir. Bu neden, prosesin doğasından kaynaklanan aglomeraların

büyüklüğü ile açıklanabilir. Elektrokoagülasyon performansının esasen yüksek olduğu kırmızı renkli bölgede daha büyük aglomeralar gözlenmiştir. Daha ince kolloidlerin oluşturduğu bu büyük aglomeralar, partiküller arası boşluğun daha büyük olması sebebiyle daha kalın halde sediment ve çökeldikten sonra daha büyük çamur hacimleri oluşturmuşlardır. Elde edilen bilgilere dayanarak, bu sistem için elektrokoagülasyon şiddetinin (elektrik akımı, amper) süpernatant bulanıklığı ve sediment kalınlığı arasındaki dengeyi bulmak için optimum seviyeye ayarlanması gerektiği gösterilmiştir.

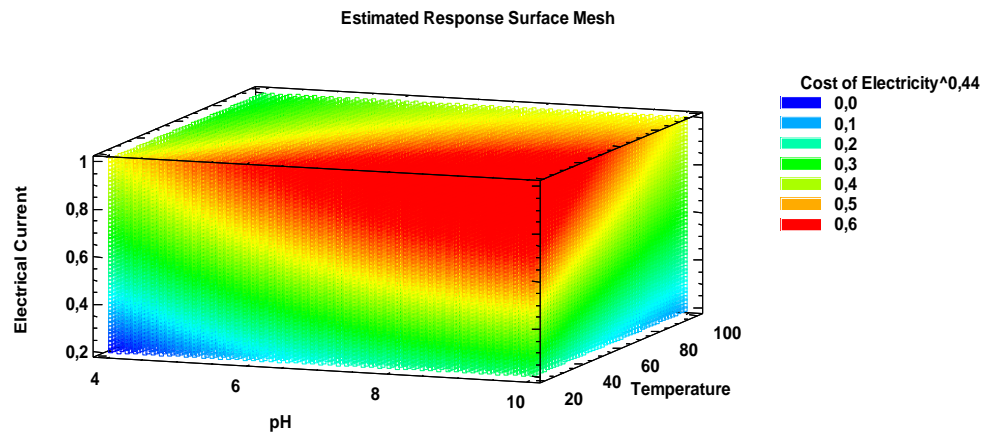
Bağımsız değişken olan pH ise sediment kalınlığını Şekil 3.8.'de gösterildiği gibi etkilemiştir. Tasarımın sınır seviyelerinde sediment kalınlığı daha küçüktür. Süspansiyon pH'ı 6-8'e ayarlandığında, toplam sediment kalınlığı arttırılmıştır. Elektrik akımındaki 0.2A'dan 1.0A'ya yükselme, topakların boyutunu da arttırmış ve işlem sonunda sediment kalınlığında bir artışa yol açmıştır. Bu iki giriş parametresi ile karşılaştırıldığında, süspansiyon sıcaklığının sediment kalınlığı üzerindeki etki derecesinin oldukça zayıf olduğu görülmektedir.



Şekil 3.8. Sediment kalınlığı modeli için tahmini yanıt yüzey ağları

Bu çalışmada incelenen üçüncü yanıt değişkeni, elektrokoagülasyon uygulamasının ekonomik olarak verimli ve uygulanabilir olup olmadığına karar vermemizi sağlayan elektrik maliyetidir. Yanıt yüzeyi metodolojisi bu konuyu netleştirmiştir ve elektrik

tüketiminin süspansiyon özelliklerine, örneğin pH ve sıcaklığa uygun olarak önemli ölçüde değiştiğini göstermiştir. Daha önce belirtildiği gibi, kırmızı renkli alan, olumsuz yanıt (yüksek maliyetli) bölgesini temsil etmektedir. Enerji maliyeti, Şekil 3.9.'da gösterildiği gibi her durumda artan elektrik akımı ile artmıştır. Ayrıca, asidik pH seviyelerinde, elektrik tüketiminin düşük olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, alkalın ortamı oluşturmak için süspansiyona NaOH ilave edilmesi, sabit amper değerlerinde ve sabit sıcaklıklarda voltaj gereksinimini önemli ölçüde arttırmıştır. Sabit elektrik akımındaki voltaj değişmesine paralel olarak, elektrik tüketimi tüm çalışmanın doruk noktasına yükselmiştir. Örneğin, pH 10'da gerçekleştirilen tek elektrokoagülasyon testinin elektrik maliyeti, oda sıcaklığı ve 1A akımda maksimum (0,25 \$) olarak belirlenmiştir. Diğer bağımsız değişken olan süspansiyon sıcaklığı ise farklı bir eğilim göstermiştir. Süspansiyon ısısı yükseldikçe elektrik tüketimi azalmış ve elektrik maliyetinin düşmesine katkıda bulunmuştur. Bu bulgu, literatürde daha önce rastlanmamış olmakla birlikte elektriksel direnç kavramı ile açıklanabilir. Elektrokoagülasyon işlemindeki süspansiyon elektriksel gerilim uygulayan bir devre elemanı gibi davranmıştır. Bu elektrokoagülasyon reaktörünün elektrik direnci (süspansiyon) sulu kimyadan etkilenmiştir ve sulu kimyanın genel özelliklerinin doğrudan sıcaklık ve pH ile bağlantılı olduğu görülmektedir. Sonuç olarak, elektrik kavramı ile sulu kimya arasındaki bu ilişkinin, Şekil 3.7., 3.8. ve 3.9.'da özetlendiği gibi birbiriyle güçlü bir şekilde bağlantılı olduğu tespit edilmiştir.



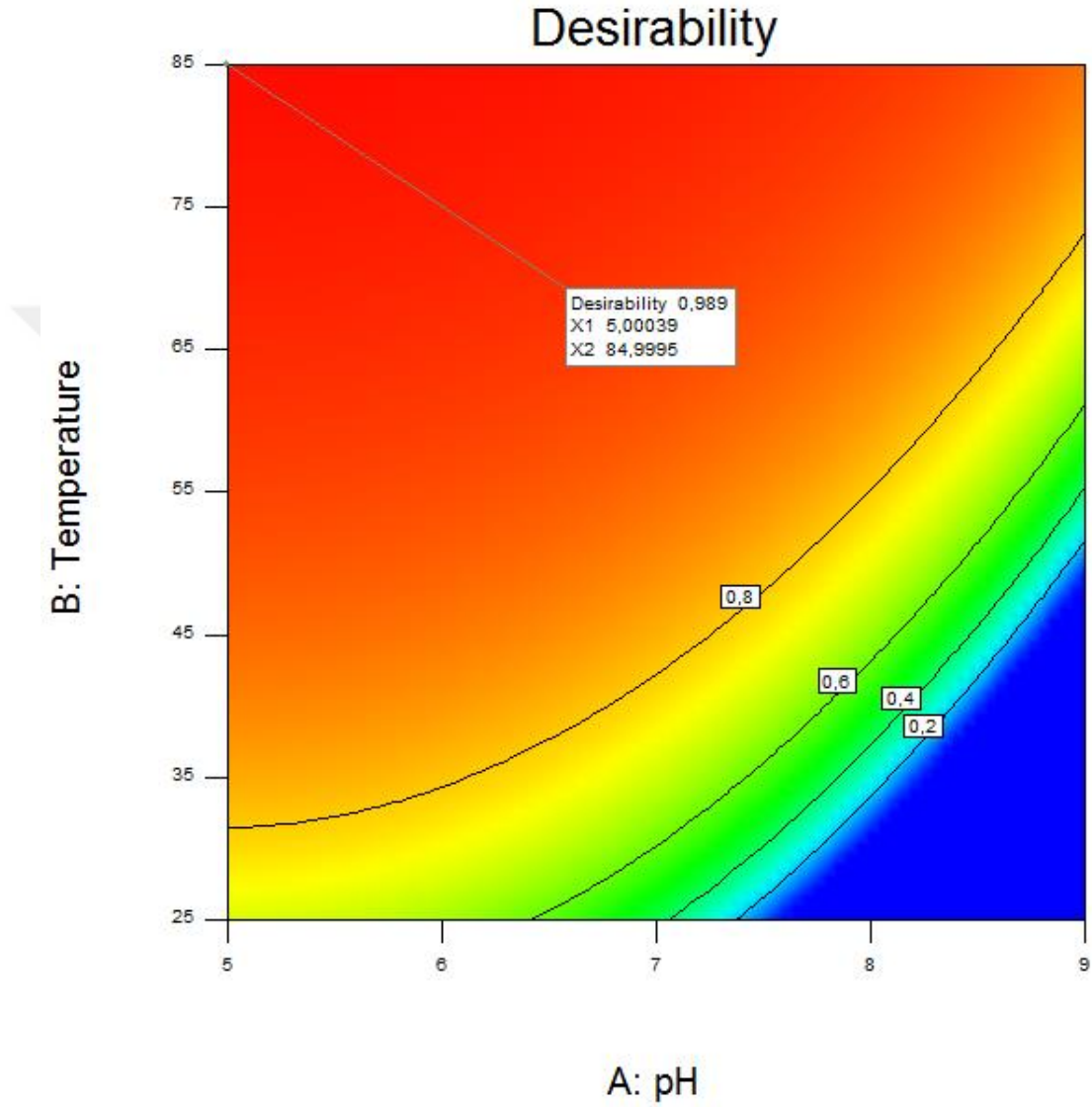
Şekil 3.9. Elektrik maliyeti modeli için tahmini yanıt yüzey ağları

3.5. Elektrokoagülasyon İşleminin Optimizasyonu

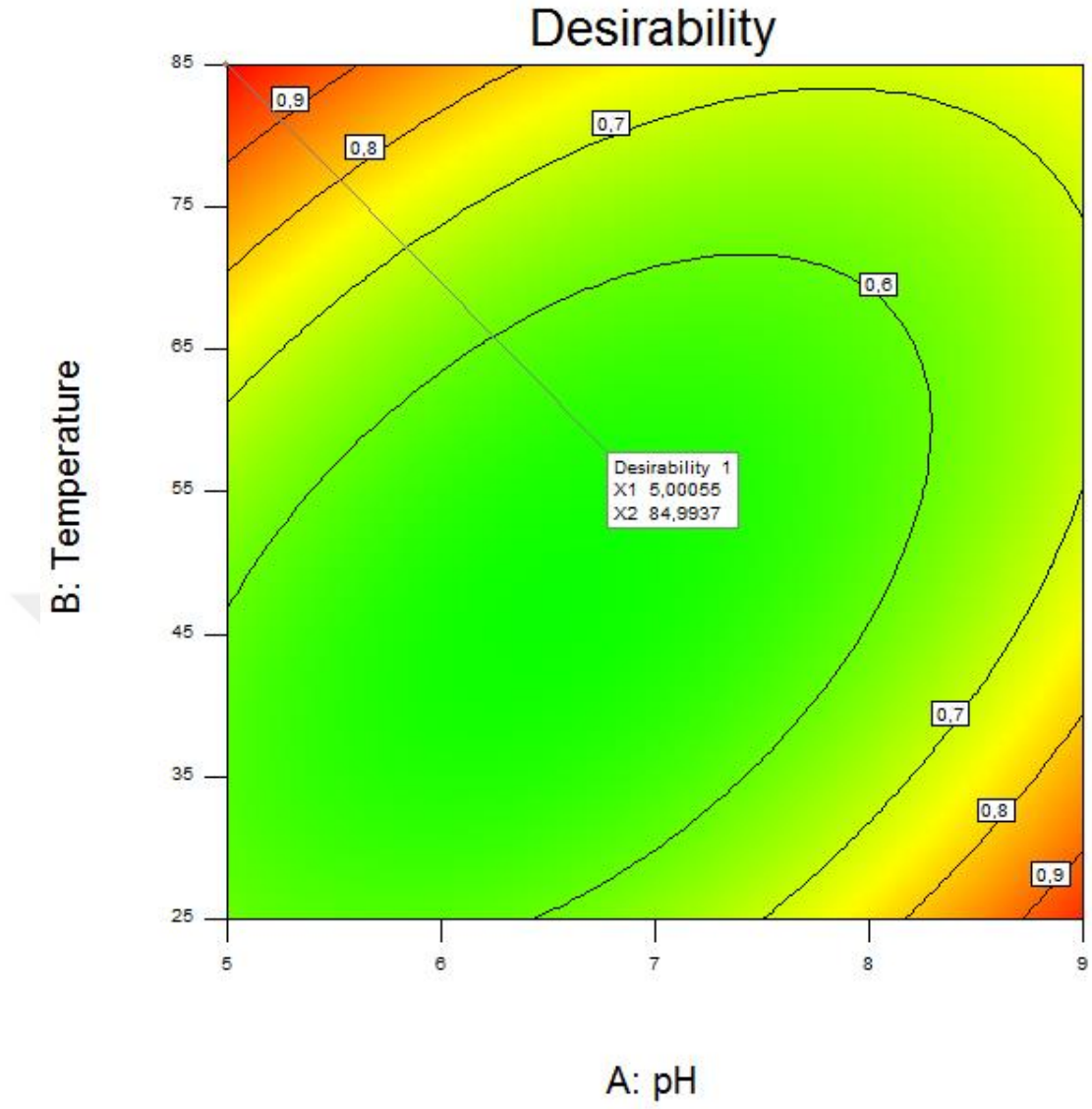
İstatistiksel çalışmanın son aşamasında, elektrokoagülasyonun maksimum etkinliği için optimum değerlerini bulmak amacıyla parametreler analiz edilmiştir. Bu amaçla, istenen kontürler, istatistiksel modellere ve daha önce açıklanan yanıt yüzeylerine dayanarak ayrı ayrı oluşturulmuştur. Süpernatant bulanıklığı, sediment kalınlığı ve elektrik maliyeti için istenebilirlik (desirability), sırasıyla Şekil 3.10., 3.11. ve 3.12.'de gösterilmiştir. Bu şekillerde, istenebilirlik (desirability) değerleri 0 ile 1 arasında değişmiştir, 0 en az istenen durumlara karşılık gelirken, 1 en çok istenen durumlara karşılık gelmektedir. İlk yanıt değişkeni olarak süpernatant bulanıklığı en aza indirilmek istenmiştir. Şekil 3.10.'da, süpernatant bulanıklığı için minimum istenebilirlik (desirability) < 0.2 , oda sıcaklığında ve süspansiyon pH değeri 9'da (mavi bölge) elde edilmiştir. Bununla birlikte, pH değeri 5'e düştüğünde ve 0.2A sabit elektrik akımında sıcaklık 85 °C'ye yükseldiğinde, istenen özellik 0.989 (neredeyse 1) olmuştur. Bu değerler ayrıca bulanıklık giderme performansının en üst seviyesi için optimum değerler olarak kabul edilmiştir. İkinci tepkime değişkeni, sediment kalınlığı da en aza indirilmiştir. Çünkü düşük sediment kalınlığı, su akışı ve daha yüksek su geri kazanımı ve atık yönetimi için daha düşük katı-sıvı oranı anlamına gelmektedir. Sediment kalınlığının istenebilirlik (desirability) grafiği, (Şekil 3.11.) en iyi sediment kalınlığı değerinin (istenebilirlik (desirability) = 1) 5 süspansiyon pH'sında, 85 ° C süspansiyon sıcaklığında ve 0.2A elektrik akımında elde edildiğini göstermiştir. Üçüncü ve son cevap değişkeni, elektriğin maliyeti, sürecin ekonomisi göz önünde bulundurularak en aza indirilmiştir. Kullanılan elektriğin maliyeti için gerçekleştirilen istenebilirlik (desirability) çalışmasına (Şekil 3.12.) göre, en yüksek istenebilirlik (desirability) 1 olarak elde edilmiştir.

İstenebilirlik (desirability) çalışmalarından elde edilen azami istenebilirlik (desirability) değerlerinin tümü 2B grafiklerin sol üst köşesinde, Şekil 3.10., 3.11. ve 3.12.'de yer almaktadır. Şekillerden elde edilen bulguların tümünün birbirleriyle tamamen tutarlı olduğu görülmektedir. İstatistiksel tahminler sonucunda süspansiyon pH ve sıcaklığının sırasıyla 5 ve 85 ° C'ye ayarlanması gerektiği anlaşılmaktadır. Ayrıca, elektrik tüketimindeki artış işlem maliyetini arttırdığı için optimum elektrik akımı 0.2A olarak belirlenmiştir. Bu nedenle, örneğin 1A gibi daha yüksek elektrik

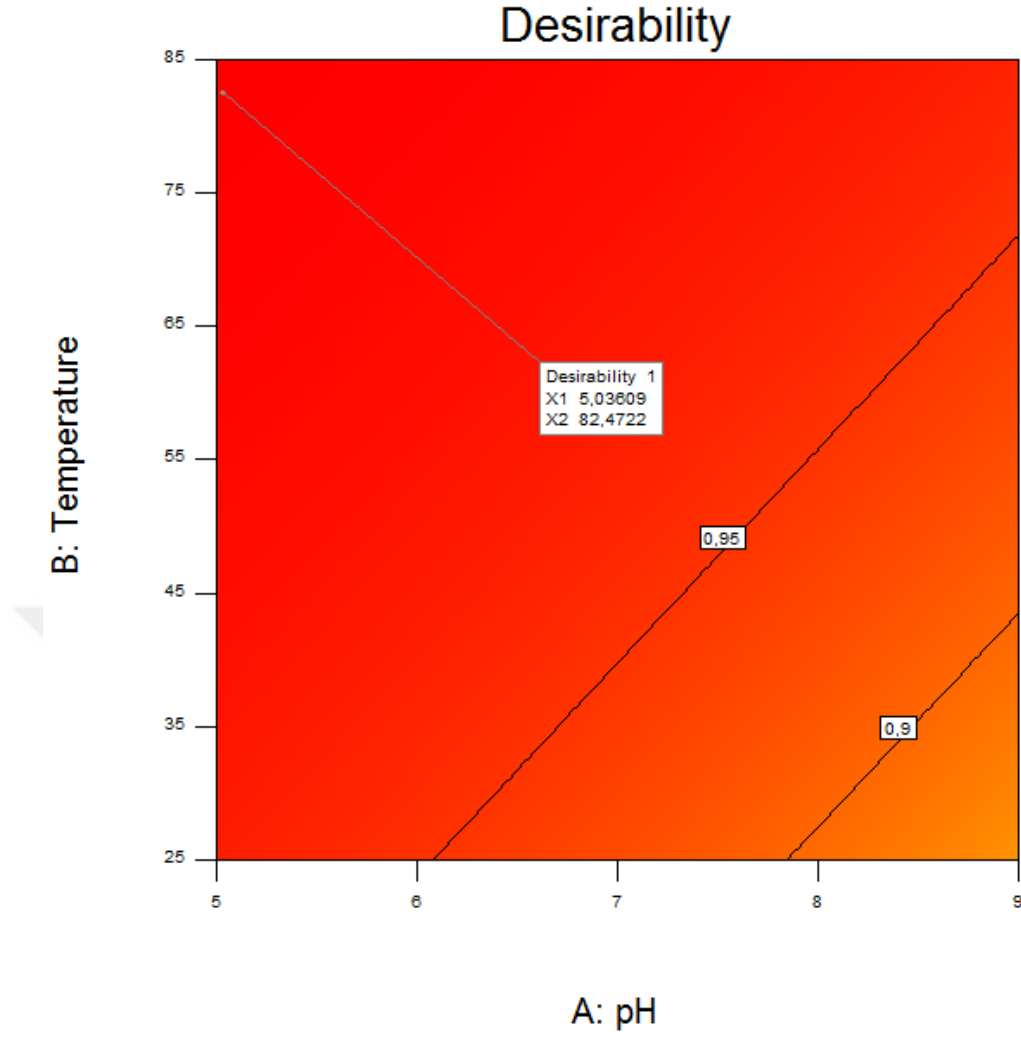
akımlarının uygulanması yerine, uygun süspansiyon pH'ı ve süspansiyon sıcaklığı kullanılarak sulu kimyanın ayarlanması önerilmiştir. Sonuç olarak, bu elektrokoagülasyon işleminin optimum işletme parametreleri, yani süspansiyon pH'ı, sıcaklık ve elektrik akımı, 5, 85°C ve 0.2A olarak tespit edilmiş ve süpernatantürbiditesi, 3NTU'ya düşmüştür.



Şekil 3.10. Süpernatantürbiditesinin en aza indirilmesi için tahmini istenebilirlik (desirability) konturları (elektrik akımı 0.2A; X1: pH; X2: sıcaklık olarak ayarlandı)



Şekil 3.11. Sediment kalınlığının en aza indirgenmesi için tahmini istenebilirlik (desirability) konturlar (elektrik akımı, 0.2A; X1: pH; X2: sıcaklık olarak ayarlandı)



Şekil 3.12. Elektrik maliyetinin en aza indirilmesi için tahmini istenebilirlik (desirability) konturlar (elektrik akımı 0.2A; X1: pH; X2: sıcaklık olarak ayarlandı)

3.6. Alüminyum Türlerinin Belirlenmesi İçin Yapılan Su Kimyası Hesapları

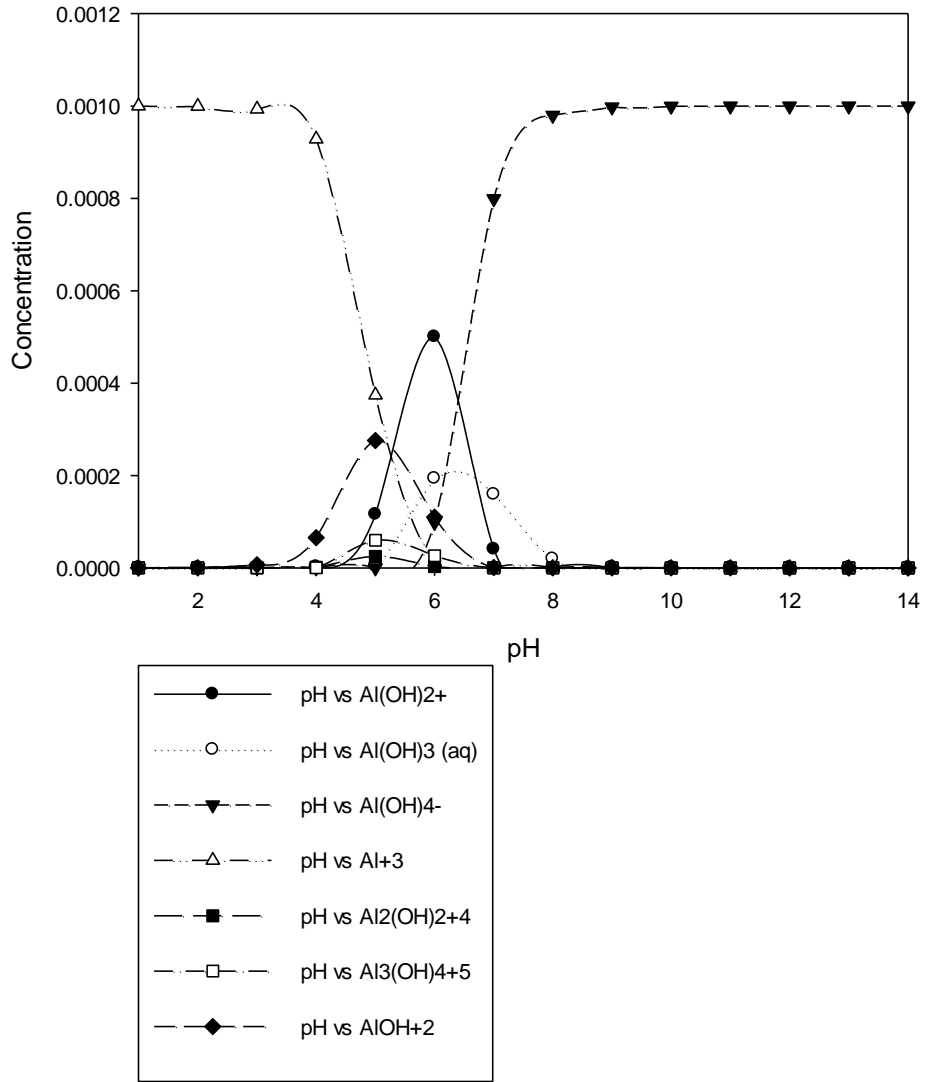
Laboratuvar deneylerinin sonuçları ve istatistiksel değerlendirmeleri, çözelti pH'ının ve çözelti sıcaklığının elektrokoagülasyon performansı üzerindeki etkisinin çok büyük olduğunu göstermiştir. Sıcaklık ve çözelti pH'ının pratik etkisinin kanıtlanmış olmasına rağmen, yüksek sıcaklık elektrokoagülasyon mekanizmasının açıklanması gerekmektedir. Çözelti kimyasına ilişkin bu sıradışı olayın açıklanması için, alüminyum türlerinin dağılımının çözelti sıcaklığının (25°C ila 85°C) ve çözelti pH'ının bir işlevi olduğu tahmin edilmiştir.

Teorik tahminlerin sonuçları, Şekil 3.13., 3.14. ve 3.15.'de gösterilmiştir. Şekil 3.13.'e göre, Al^{+3} türleri, oda sıcaklığında 1 ila 4 arasındaki asidik pH seviyelerinde bulunmaktadır. Alkalın pH seviyelerinde 8 ile 14, oda sıcaklığında yüksek $Al(OH)_4^-$ türlerinin konsantrasyonları gözlenmiştir. Bu iki türün her ikisi de katı / sıvı ayırma işlemi için yetersiz bileşen olarak kabul edilebilir görünmektedir. $Al(OH)_4^-$ türleri, kolloidlerin negatif yüklü yüzeylerine, aralarındaki elektrostatik itme nedeniyle adsorbe edememiştir. Al^{+3} türleri ile kolloidler arasında böyle bir elektrostatik itme olmamasına rağmen, Al^{+3} türleri ve Al^{+3} türleri ile kolloid arasındaki etkileşim zayıf ve sınırlı olduğu için yüksek performanslı aglomerasyon için uygun olarak tanımlanmamıştır. Şekil 3.13.'te gösterildiği gibi, $Al(OH)_4^-$ ve Al^{+3} türlerinin konsantrasyonu pH 4 ve 8 arasında azalmıştır. Bu türlerin konsantrasyonlarındaki değişimin nedeni aslında çözülmüş alüminyum iyonlarının hidrolizi ile açıklanmıştır. Hidroliz reaksiyonları bu pH aralığına hakim olmuştur ve sonuç olarak, değişken hidroliz ürünleri gözlenmiştir. Oda sıcaklığında pH 4 ve 8 arasındaki bu alüminyum türleri, $Al(OH)_2^+$, $Al_2(OH)_2^{+4}$, $Al_3(OH)_4^{+5}$, $Al(OH)^{+2}$ ve $Al(OH)_3$ 'ün sulu fazı olarak tanımlanmıştır. Sonuç olarak, pH 4 ila 8 arasındaki çözeltinin ayarlanması, hidrolize alüminyum türlerinin konsantrasyonunu önemli ölçüde artırabilir; bu tür negatif yüklü parçacık yüzeyleri üzerinde bu türlerin güçlü adsorpsiyon kabiliyeti nedeniyle elektrokoagülasyonun performansını artırabilir. Önceki literatür bilgileriyle koordinasyondaki bu sonuç, elektrokoagülasyon işleminin temel mekanizmasının açıklanabileceğini vurgulamıştır (Lin vd., 2014; Jiao vd., 2015; Feng vd., 2015; Tang vd., 2015).

Önceki deneysel sonuçlara dayanarak, sıcaklığın, elektrokoagülasyon yoluyla bulanıklığın giderilmesinde de çok etkili olduğu tespit edilmiştir. Literatürde alüminyumun oda sıcaklığındaki sulu özellikleriyle ilgili yeterli miktarda bilgi bulunmasına rağmen, sıcaklık, türler ve elektrokoagülasyon arasındaki spesifik korelasyona odaklanan hiçbir bilimsel sonuç bildirilmemiştir. Bu nedenle, sıcaklığın bu sulu işlem üzerindeki etkisini anlamak için, alüminyum spesifikasyonu, çözeltinin pH'ının bir fonksiyonu olarak farklı sıcaklıklarda (25°C, 55°C ve 85°C) yapılmıştır. Sonuçlar, Şekil 3.13., 3.14. ve 3.15.'te gösterilmiştir. Bu sıcaklığa bağlı spesifikasyon çalışması, yoğun hidroliz reaksiyonunun gerçekleştiği pH bölgesinin, 25°C'den 85°C'ye artan çözelti sıcaklığı ile daha geniş olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca, bu pH bölgesi etrafındaki diğer alüminyum türleri arasında $Al(OH)_2^+$ türlerinin

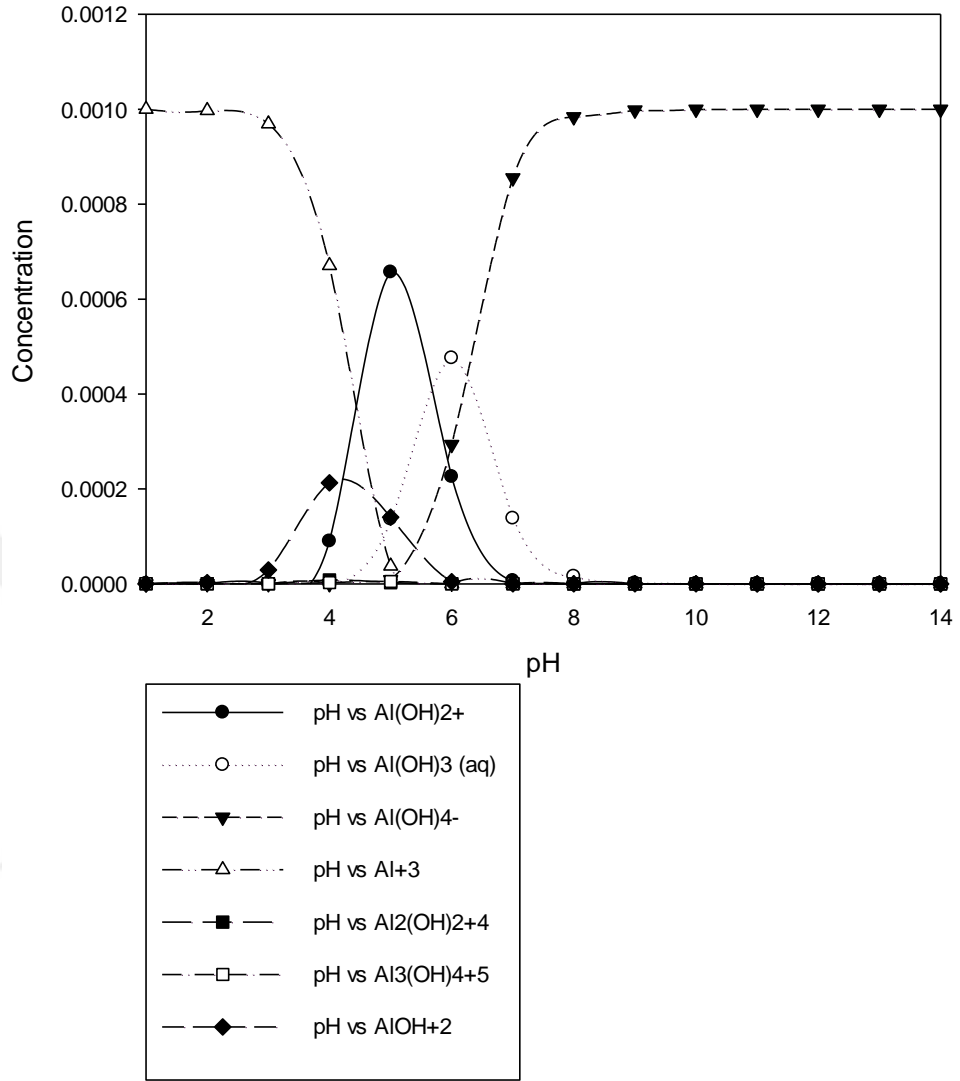
konsantrasyonu hakim olmuştur. Şekil 3.13.'te gösterildiği gibi, bu baskın türlerin oda sıcaklığında konsantrasyonu 5.0 mM şeklinde belirlenmiştir. Solüsyonun sıcaklığı 55°C ve 85°C'ye yükseldiğinde, maksimum $Al(OH)_2^+$ türü konsantrasyonu sırasıyla 6.6 mM'ye (Şekil 3.14.) ve 0.0075 mM'ye (Şekil 3.17.) ulaşmıştır. $Al(OH)_2^+$ türünün maksimum konsantrasyonunun elde edildiği çözelti pH'ı, artan çözelti sıcaklığı ile birlikte daha asidik bölgeye (pH 4.5-5) değiştirilmiştir. Elektrokoagülasyon deneylerine dayanan önceki istatistiksel optimizasyon, 85°C'lik süspansiyon sıcaklığının aynı optimum değerlerini ve pH'ın 5 olan optimum değerleri göstermiştir. Sonuç olarak, teorik ve pratik sonuçların birbirleriyle tutarlı olduğu sonucuna varılabilir. $Al(OH)_2^+$ türlerinin oluşumu, bu kolloidal süspansiyonun yüksek sıcaklık elektrokoagülasyon işleminde önemli bir rol oynamıştır.

Distribution of Aqueous Al-species at 25°C



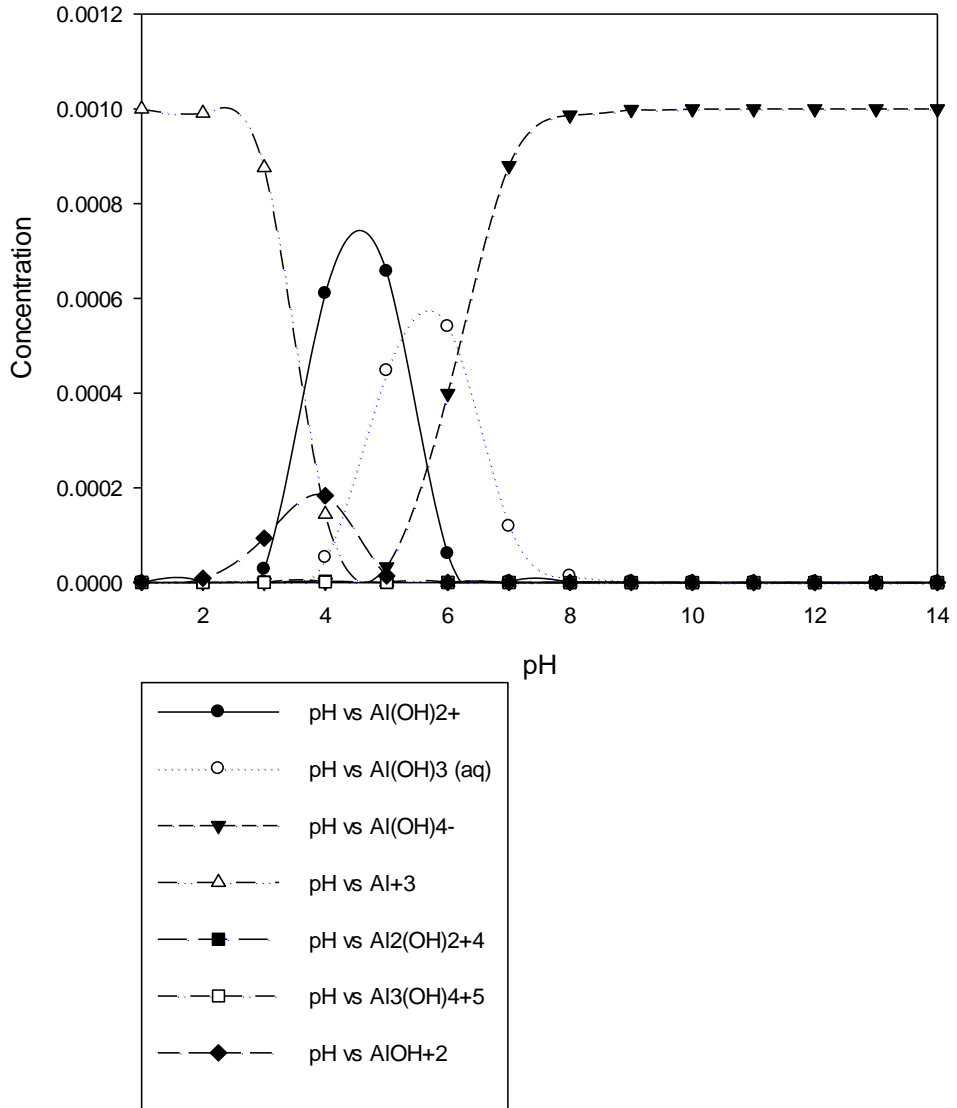
Şekil 3.13. 25°C'de sulu Al türlerinin dağılımı

Distribution of Aqueous Al-species at 55°C



Şekil 3.14. 50°C'de sulu Al türlerinin dağılımı

Distribution of Aqueous Al-species at 85°C



Şekil 3.15. 85°C'de Sulu Al türlerinin dağılımı

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında kolloidal süspansiyonun sıcaklığa bağlı olarak elektrokoagülasyonu incelenmiştir. Bu killi malzemenin sulu dispersiyonu, çok bulanık bir su ($> 1000\text{NTU}$) üreten çok kararlı bir süspansiyon oluşturmuştur. Deneysel sırasında, pH, sıcaklık ve elektrik akımı gibi üç farklı bağımsız parametre üç farklı cevaba göre test edilmiştir. Bunlar, bulanıklık, sediment kalınlığı ve elektrik tüketiminin maliyetidir. Toplanan deneysel veri setine dayanarak, ikinci dereceden istatistiksel modeller yanıt yüzeyi metodolojisi ile hesaplanmıştır. Bu modellere Box - Cox tekniği uygulanarak elde edilen R^2 değerlerinin %99'dan yüksek çıkması, istatistiki açıdan dönüştürülen modellerin doğruluğunu göstermiştir. Yapılan tahminlere göre, deney parametrelerinin elektrokoagülasyon üzerindeki etkisi aşağıdaki gibi özetlenmiştir:

- Süspansiyon pH'ının, yüksek oranda aktif koagülant alüminyum türlerinin ($\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{+4}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{+5}$, $\text{Al}(\text{OH})^{+2}$) olması nedeniyle, bulanıklık gideriminin maksimum performansı için 5 ile 6 arasında, hafif asidik olması gerekir. Proses sırasındaki elektrik tüketiminin maliyeti de bu pH aralığında minimize edilmiştir.

- Süspansiyon sıcaklığındaki 25°C 'den 85°C 'ye yükselme, süpernatant bulanıklığının giderilme yüzdesini önemli ölçüde arttırmış ve elektrokoagülasyon işlemini kolaylaştırarak elektrik tüketiminin maliyetini düşürmüştür. Bu iyileştirme mekanizması doğrudan alüminyumun sulu kimyasıyla bağlantılıdır çünkü etkili koagülant alüminyum türlerinin ($\text{Al}(\text{OH})_2^+$) konsantrasyonu artan süspansiyon sıcaklığıyla birlikte artmıştır.

- Uygulanan elektrik akımının elektrokoagülasyon performansını etkileyen ana faktör olduğu kanıtlanmıştır. Bununla birlikte, uygulanan elektrik akımındaki artış, prosesin işletme maliyetini doğrudan etkilemesi sebebiyle ve tüm parametrik sistem göz önünde bulundurularak titizlikle optimize edilmelidir.

- İstatistiksel modellere dayanan istenebilirlik (desirability) hesaplamaları, tüm yanıtların en aza indirilmesi için en uygun koşulları tahmin etmiştir. Bu koşullar,

süspansiyon pH değeri 5 (en düşük tasarım seviyesi), süspansiyon sıcaklığı 85°C (en yüksek tasarım seviyesi) ve uygulanan elektrik akımı 0.2A (en düşük tasarım seviyesi) olarak tespit edilmiştir. Bu parametreler kullanılarak, süpernatant bulanıklığı ve sediment kalınlığı, sırasıyla 3 NTU ve 0.8 cm'ye düşürülmüştür. Ayrıca, işlem sırasında tüketilen elektriğin maliyeti etkin bir şekilde 0.003 \$ 'a düşmüştür.

Bu nedenle, yüksek sıcaklıklarda işlem daha kolay, daha ucuz ve daha etkili hale geldiğinden, kolloidal mineral maddelerin ısıtılmış sulu sistemlerden ayrılması için elektrokoagülasyonun etkili bir şekilde uygulanabileceği sonucuna varılabilmektedir.

Elde edilen deneysel sonuçlara dayanarak, yapılacak araştırmalarda aşağıdaki konuların irdelenmesi önerilmektedir:

- Bu araştırma için sabit tutulan elektrot cinsi, elektrotlar arası mesafe ve elektrot düzeni gibi parametrelerin değiştirilmesi sonucunda gerçekleşecek değişimlerin irdelenmesi önerilmektedir.

- Elektroflotasyonun etkilerinin araştırılması önerilmektedir.

-Yardımcı kimyasalların elektrokoagülasyona etkilerinin araştırılması önerilmektedir.

KAYNAKÇA

- Abamor, H.E. (2008) Elektrokoagülasyon metoduyla Paşaköy ileri biyolojik atıksu arıtma tesisi atıksuyundaki fosforun giderilebilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 98s.
- Alekseeva, T. V., Kabanov, P. B., Zolotareva, B. N., Alekseev, A. O. ve Alekseeva, V. A. (2009). Humic substances of the Late Carboniferous palygorskitic paleosol from the southern Moscow region, Russia. In Doklady Biological Sciences (Vol. 425, No. 1: 128-132).
- Alemdar, A. (2001) Bentonit ve montmorillonit dispersiyonlarının reolojik, viskoelastik, koloidal özellikleri üzerine organik ve inorganik katkıların etkisi, Doktora Tezi, İ.T.Ü fen bilimleri enstitüsü, İstanbul. 111s.
- Alemdar, A., Atıcı, O. ve Güngör, N., (2000) The influence of cationic surfactants on rheological properties of bentonite-water system, Material Letters, 43: 57-61.
- Alptekin, A.M., (2006) Doğal taş atıksularının flokülasyon/koagülasyon yöntemiyle arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon, 73s.
- Anonim, (1993), Everything you want to know about coagulation and flocculation, 4. Baskı, Zeta-Meter, Inc., USA,, 37s., <http://www.zeta-meter.com/coag.pdf>, Erişim Tarihi: 08/05/2017.
- Aras, A., (2004) The change of phase composition in ceramic bodies in kaolinite-and illite- rich clay-based ceramic bodies, Applied Clay Science, 24: 257-270.
- Atak, S., (1974). Flotasyon İlkeleri ve Uygulamaları, İTÜ Yayınları, İstanbul, ss. 2843,
- Aurell, C.A., Wistrom, A.O., (2000) Coagulation of Kaolinite Colloids in High Carbonate Strength Water, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 168 (3): 277–285.

- Demiral, A., (2013) Killerin elektrokinetik özellikleri ve flokülasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 58s.
- Bailey, S.W. (1980) Structures of layer silicates, G.W.Brindley and G.Brown (editörler), Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, Mineralogical Society, 5. Baskı, Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, Londra,
- Bayramoglu M., Eyvaz M. ve Kobya M., (2007). Treatment of the textile wastewater by electrocoagulation: Economical evaluation. Chemical Engineering Journal, 128: 155-161.
- Bayramoglu M., Kobya M., Eyvaz M. Ve Senturk E., (2006). Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater. Separation and Purification Technology, 51: 404-408.
- Bektaş, N., Akbulut, H., İnan, H., Dimoglo, A., (2004). Removal of Phosphate from Aqueous Solutions by Electrocoagulation, Journal of Hazardous Materials, 106 : 101-105.
- Bentli İ., (2010). Kömür Lavvar Tesisi Atıkların Flokülasyonunda İnorganik Elektrolitlerin Etkisi, Ekoloji Dergisi Sayı 19, (76): 71-77.
- Brand, E.W., Brenner, R. P., (1981). Soft Clay Engineering, Elsevier, Hong Kong, 779s.
- Bratby, J., (1980). Coagulation and Flocculation with an emphasis on water and wastewater treatment, Uplands Pres Ltd., UK, 346s.
- Chen, X., Chen, G., C. ve Yue, P., L., (2000). Separation of plollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, Separation and Purification Technology, (19): 65-76.
- Chen, G., (2004) Electrochemical technologies in wastewater treatment, Separation and Purification Technology, (38): 11-41.
- Clark J. H. ve Rhodes C. N. (2000), Clean synthesis using porous inorganic solid catalysts and supported reagents, Elsevier, 108s. 2625-2637

- Çelik, M.S. and Ersoy, B., “Mineral Nanoparticles: Electrokinetics”, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, ed. J.A.Schwarz, C.I. Contescu and K. Putyera, Marcel-Dekker Inc, New York, 2004, 1991-2005.
- Çırak, M. ve Hoşten, Ç. (2017). Optimization of coagulation-flocculation process for treatment of a colloidal suspension containing dolomite/clay/borax, International Journal of Mineral Processing, (159): 30-41.
- Çırak. M. (2018). High-Temperature Electrocoagulation of Colloidal Calcareo-Argillaceous Suspension, Powder Technology, (328): 13-25.
- Daneshvar N., Oladegaragoze A. ve Djafarzadeh N., (2006), Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters, Journal of Hazardous Materials 129 (1-3): 116-122.
- Das, S., ve Mishra, S. (2017). Box-Behnken statistical design to optimize preparation of activated carbon from Limonia acidissima shell with desirability approach, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5(1): 588-600.
- Dedeli A., (2008) Fosfatlama banyosu atıksularının elektrokimyasal arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 131s.
- Degueldre, C. ve Cloet, V. (2016). Pore water colloid properties in argillaceous sedimentary rocks, Science of the Total Environment, (569): 423-433.
- Delipınar Ş., (2007) Maya Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon ve Kimyasal Koagülasyon ile Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 89s.
- Djomgoue, P. ve Njopwouo, D., (2013). FT-IR spectroscopy applied for surface clays characterization, Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, 3(04): 275.
- Duffey, J. G., (1983). Electrochemical removal of heavy metals from wastewater, Product Finishing, 47(11):72-75.
- Eberl, D. ve Hower, J. (1976). Kinetics of illite formation, Geological Society of America Bulletin, (87): 1326-1330.

- Eckenfelder, W. W. Jr., (1989) Industrial Water Pollution Control, 2. Baskı, McGraw-Hill Internal Editions, Civil Engineering Series, Singapore, 600s.
- Escobara, C., Cesar, S.S. ve Toral, M.I., (2006) Optimization Of The Electrocoagulation Process For The Removal Of Copper, Lead And Cadmium In Natural Waters And Simulated Wastewater, Journal Of Environmental Management, (81): 384–391.
- Eyvaz M., Bayramoğlu M. ve Kobya M., (2006) Tekstil endüstrisi atıksularının elektrokoagülasyon ile arıtılması: teknik ve ekonomik değerlendirme, İTÜ Dergisi/e-Su Kirlenmesi Kontrolü, (16): 55-65.
- Francesco M. ve Costamagna P., (2004), On the design of electrochemical reactors for the treatment of polluted water, Journal of Cleaner Production, (12): 159-164.
- Frost, R.L., Kloprogge ve J.T., Kristof, J., (2002), Raman and Infrared Spectroscopic Study of the Modification of Kaolinite Surfaces by Intercalation with Organic Molecules, 4438 – 4452, Somasundaran, P. ve Hubbard, A. (editörler), Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Marcel Dekker, New York, 8032s.
- Fukushima ,Y., (1984), X-Ray Diffraction Study Of Aqueous Montmorillonite Emulsions, Clays and Clay Minerals, 32(4): 320-326
- Gönül N., (2000), Çok Fazlı Sistemler 1 Yüzey Kimyası ve Kolloidler, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Eczacılık Teknolojisi Bölümü, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, Ankara, yayın no:81, 98s.
- Graetsch, H., Flörke, O. W., ve Miehe, G. (1985), The nature of water in chalcedony and opal-C from Brazilian agate geodes, Physics and Chemistry of Minerals, 12(5): 300-306.
- Gregory, J., (1989), Fundamental of Flocculation, Critical Reviews in Environmental Controls, 19(3): 185-230.
- Grim, R. E., (1968), Clay Mineralogy, 2.baskı, Mc-Graw Hill, New York, 596 p.
- Grimshaw, R.W., (1971), The Chemistry and Physics of Clays and Allied Ceramic Materials, 4. Baskı, Wiley-Interscience, Londra, 1024s.

- Güngör, N. ve Yelkenkaya, A., (1989), Kil-su sistemine elektrolit etkisinin incelenmesi, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 4 (1-2): 95-107.
- Hendricks, S.B., ve Jefferson, M.E., (1938), Structure of kaolin and talc – pyrophyllite hydrate sand their bearing on water sorption of the clays, American Mineralogist, 23 (12): 863–875.
- Holt, P., Barton, G., ve Mitchell, C.; (1999), Electrocoagulation as a wastewater treatment, The Third Annual Australian Environmental Engineering Research Event, Castlemaine - Victoria,
- Holt, P.K., Barton G.W., ve Mitchell, C.A., (2005) The Future for Electrocoagulation as a Localised Water Treatment Technology, Chemosphere, 59(3):355–367.
- Holt, P.K., Barton, G.W., Wark, M., ve Mitchell, C.A., (2002), A Quantitative Comparison between Chemical Dosing and Electrocoagulation, Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 211(2-3): 233-248.
- Holzheu, S. ve Hoffmann, H., (2002), Adsorption study of cationic dyes having a trimethylammonium anchor group on hectorite using electrooptic and spectroscopic methods, Journal of Colloid and Interface Science, 245 (1): 16-23.
- Hosten, C., ve Cırak, M. (2013), Flocculation behavior of clayey dolomites in borax solutions, Powder technology, 235: 263-270.
- Hunter, J.R., (1993), Introduction to Modern Colloid Science, Oxford Science Publications Oxford University Press Inc., New York, 592s.
- Hunter, R.S., (1981), Zeta Potential In Colloid Science: Principles and applications, Academic Press, Londra, 398s.
- Hurlbut, C.S., (1971), Dana's Manual of Mineralogy, John Wiley & Sons, New York, 426s.
- İpekoğlu Ü., (1997), Susuzlandırma ve Yöntemleri, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi No:179, İzmir

- İşçi, S., (2002) Bentonit dispersiyonlarına organik ve inorganik katkıların adsorpsiyonunun reolojik özellikleri üzerine etkisi, Yüksek Lisans Tezi. İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 61s.
- Ji, J., Ge, Y., Balsam, W., Damuth, J. E., ve Chen, J. (2009), Rapid identification of dolomite using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR): A fast method for identifying Heinrich events in IODP Site U1308, *Marine Geology*, 258(1): 60-68.
- Joffe, L., Knieper, L., (2000), Electrocoagulation technology quickly removes barium, total suspended solids from a water-retention pond for fractions of a cent per gallon, *Industrial Wastewater*, January/February, 1–5
- Karakaya, M. Ç. (2006), *Kil Minerallerinin Özellikleri ve Tanımlama Yöntemleri*, Bizim Büro Basımevi, Ankara., 640s.
- Kayıkçı, N., (1989) Eskişehir yöresi bentonitlerinin yağ ağartma kapasitelerinin belirlenmesi ve boyarmadde adsorpsiyonlarının incelenmesi, *Doktora Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 100 s.
- Kelly, E.G., ve Spottiswood, D.J., (1982), *Introduction to Mineral Processing*, Wiley, New York, 491s.
- Kılıç, G.M., (2009) A Parametric Comparative Study Of Electrocoagulation And Coagulation Of Aqueous Suspensions Of Kaolinite And Quartz Powders, *Doktora Tezi*, ODTÜ, Maden Mühendisliği Bölümü. 156s.
- Koparal, A., S., (2002), The removal of salinity from produced formation water by conventional and electrochemical methods, *Fresenius Environmental Bulletin*, 11 (12a): 1071-1078.
- Kovatchva, V.K., ve Parlapanski, M.D., (1999), Sono-Electrocoagulation of Iron Hydroxides, *Colloids and Surfaces A*, 149 (1-3): 603-608.
- Kurniawan, T.A., Chan, Y.S., Lo, W.H., ve Babel, S., (2006), Physico-Chemical Treatment Techniques For Wastewater Laden With Heavy Metals, *Chemical Engineering Journal*, (118): 83-98.
- Lefond, S.J., (1983), *Industrial Minerals and Rocks Vol.1*, Society of Mining Engineers, New York, s.585.

- Lema, J.M., Mendez, R. ve Blazquez, R., (1988), Characteristics of Landfill Leachate and Alternatives for Their Treatment: a Review, *Water, Air and Soil Pollution*, 40: 223.
- Kuş L., (2015) Kil mineralojisinin ve kimyasal katkıların killerin dayanım özelliklerine etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 241s.
- Liang, Y., Hilal, N., Langston, P., ve Starov, V., (2007), Interaction Forces between Colloidal Particles in Liquid: Theory and Experiment, *Advances in Colloid and Interface Science*, 134-135:151-166.
- Kızılcılık M.M., (2010) Yüksek plastisiteli bir kilin kireç ile stabilizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 129s.
- Mameri N., Lounici H., Belhocine D., Grib H., Piron D.L., ve Yahiat Y., (2001), Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminium electrodes, *Separation and Purification Technology*, 24 (1-2): 113-119.
- Mollah, M.Y.A., Schennach, R., Parga, J.R., ve Cocke, D.L., (2001), Electrocoagulation (EC)- Science and Applications. *Journal of Hazardous Materials*, (B84): 29-41.
- Alp T., (2012) Montmorillonit Türü Kil Minerali ile Sulu Ortamdan Nitrit İyonlarının Giderimi ve İyon Kromatografi ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 124s.
- Nakamoto, K., Margoshes, M., ve Rundle, R. E. (1955), Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds, *Journal of the American Chemical Society*, 77(24): 6480-6486.
- Nesse, W.D., (1983), *Introduction of Mineralogy*, 442s., Oxford University Press, New York, s.585.
- Ozun, S., ve Atalay, M. U. (2016), A comparative study on interactions of ionic collectors with orthoclase, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 52(2): 955-972.
- Önem, Y., (2000), *Sanayi Madenleri*, 2. Baskı, Kozan Ofset, Ankara, 386s.

- Demirbaş Ö., (2006) Kil mineralleri yüzeyine bazı biyomoleküllerin immobilizasyonu ve elektrokinetik özellikleri, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Balıkesir, 175s.
- Penner, D., ve Lagaly, G., (2000), Influence Of Organic And Inorganic Salts On The Coagulation Of Montmorillonite Dispersions, Clays and Clay Minerals, 48 (2): 246-255.
- Pulgarin, J., Adler, N., Peringer P., ve Comninellis , C., (1994), Electrochemical Detoxification of A 1,4- Benzoquinone Solution in Wastewater Treatment, Water Research, 28 (4): 887- 893.
- Quirk, J.P., ve Marcelja, S.. (1997), Application of Double-Layer Theories to the Extensive Crystalline Swelling of Li-Montmorillonite, Langmuir, 13: 6241-6248,
- Rajeshwar K. , Ibanez J.G., ve Swain G.M.,(1994), Electrochemistry and the environment, Journal of Applied Electrochemistry, 24 (11): 1077–1091.
- Rajeshwar K., ve J.G. Ibanez, (1997), Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement, Academic Pres, New York, 776s.
- Sabah, E., Turan, M., ve Celik, M. S., (2002), Adsorption mechanism of cationic surfactants onto acid- and heat-activated sepiolites, Water Research, 36 (16): 3957-3964.
- Sayiner G., (2003), Borlu atıksuların elektrokoagülasyon yöntemi ile arıtılabilirliğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 71s.
- Scheffer F., ve Schachtschabel P., (2010), Lehrbuch der Bodenkunde, 16. baskı, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 551s.
- Scott, K., (1995), Electrochemichal Processes For Clean Technology, Royal Society of Chemistry, Newcastle, 307s.
- Solak M., (2007) Elektrokoagülasyon prosesi ile mermer atıksularının arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 100s.

- Sondi, I., ve Provdic, V., (2002), Electrokinetics of clay mineral surface, 2200-2208, Somasundaran, P. ve Hubbard, A. (editörler), Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Marcel Dekker, New York, 8032s.
- Sönmez, M.F., Mısırlıoğlu, A., Onulay, B., Akbulut, C., Ergin, H., ve Şaylan, N., (2001), Refrakter Killer ve Şiferton, Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik ÖİK Raporu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Çimento Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, DPT : 2614 – ÖİK: 625, Ankara.
- Şen M. F., (2007) Katı atık sızıntı sularının elektrokimyasal yöntemler ile arıtılabilirliğinin incelenmesi (İzaydaş Tesisleri), Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 123s.
- Şentürk E., (2004) Dispers tekstil boyalarının elektrokoagülasyon ile giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 116s.
- Şeren, G., (2000), Bazı eser elementlerin bentonit üzerinde zenginleştirilerek alevli atomic absorpsiyon spektrofotometresi ile tayini, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne, 82s.
- Temelli T.Y., (2006) Bazı doğal kil minerallerinin aktivasyonunun ağır metal iyonu tutma kapasitesine etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 75s.
- Tunalı, S., (2003) Mihallıçık yöresi killerin özelliklerinin belirlenmesi ve su arıtımında kullanılabilirliğinin incelenmesi, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 104 s.
- Tünay, O., ve Kabdaşlı, I., (1997), Fiziksel Kimya, İTÜ İnşaat Fakültesi Matbaası, İstanbul,
- Uz, B., (2003), Mineraller (Kristalografi–Mineraloji), 3.Baskı, Birsen Yayınevi, İstanbul, 434s.
- Van Oss, C.J. ve Giese R.F., (1995), The Hydrophilicity And Hydrophobicity Of Clay Minerals, Clays and Clay Minerals, 43 (4): 474-477.

- Vik, E. A., Carlson, D. A., Eikum, A.S. ve Gjessing, E.T., (1984), Electrocoagulation of potable water” Water Research, 18 (11): 1355-1360.
- Vlyssides A.G., Karlis P. K., Rori N., ve Zorpas A. A., (2002), Electrochemical treatment in relation pH of domestic wastewater using Ti/Pt electrodes, Journal of Hazardous Materials, B95: 215-226.
- Wentworth, S.A., (1970), Illite, Clay Science, (3): 140-155.
- Wierer, K.A., ve Dobias, B., (1988), Exchange enthalpies of H⁺ and OH⁻ adsorption on minerals with different characters of potential – determining ions, Journal of Colloid and Interface Science, 122(1): 171–177.
- Williams, D.J.A., ve Williams, K.P., (1978), Electrophoresis and zeta potential of kaolinite, Journal of Colloid and Interface Science, 65(1): 79–87.
- Worrall, W. E., (1986), Clays and ceramic raw materials, Elsevier Applied Science Publisher, Londra, 239s.
- Xu X., ve Zhu X., (2004), Treatment of refractory oily wastewater by electrocoagulation process, Chemosphere, 56 (10): 889-894.
- Yalçın, T. (2001), Bentonit-su sistemlerinin reolojik ve elektrokinetik özellikleri üzerine yüzey aktif maddelerinin etkisi, Yüksek lisans tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul. 55s.
- Yılmaz, Z., (2004) Hidrotermal Yöntemlerle Kaolinin Dekompozisyonu, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 125s.
- Yüce, E., (1999), Bentonit Envanteri, Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı, İstanbul Maden İhracatçıları Birliği.
- Yüksel E., (2009) Elektrofenton yöntemiyle yüzey aktif madde içeren atıksuların arıtılması, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 173 s.
- Zaroual Z., Azzi M., Saib N., ve Chainet E., (2006), Contribution to the study of electrocoagulation mechanism in basic textile effluent, Journal of Hazardous Materials, B131: 73-78

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Ad Soyad : Özgür ATAY
Uyruk : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi: Söke - 09/12/1973
Medeni Hali : Evli
Telefon : 0 507 067 5169
E-posta : ozgur_atay@hotmail.com

Eğitim

Alınan Derece	Aldığı Kurum/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	DEÜ MADEN MÜHENDİSİ	1999

İş Tecrübesi

Yıl	Yer	Pozisyon/görev
2019-...	Bursan A.Ş.	Üretim Ve Satış Sorumlusu
2015-2019	A Yangın AŞ.	Arge Koordinatörü

Yabancı Dil(ler)

Dil (İngilizce)	Başlangıç	Orta	İleri
Yazma		x	
Konuşma		x	

Bilimsel Faaliyetler

1. Yılmaz Atay H., Oktar H., Yildirim N.H., **Atay Ö.** (2018). Manufacturing of Aluminium Alloys Couplings at Different Temperatures and Pressures for Fire Cabinets and Fire Hoses. 19th International Metallurgy and Materials Congress. October 25-27, 2018, Istanbul-Turkey.