

KİLLERİN ELEKTROKİNETİK ÖZELLİKLERİ VE FLOKÜLASYONU

Ayla DEMİRAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran 2013

ELECTROKINETIC PROPERTIES AND FLOCCULATION OF CLAYS

Ayla DEMİRAL

**MASTER OF SCIENCE THESIS**

In Mining Engineering

June 2013

# Killerin Elektrokinetik Özellikleri ve Flokülasyonu

Ayla DEMİRAL

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca  
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı  
Cevher Hazırlama Bilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Hüseyin ÖZDAĞ

Haziran 2013

## ONAY

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Ayla DEMİRAL'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı “Killerin Elektrokinetik Özellikleri ve Flokülasyonu” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

**Danışman** : Prof. Dr. Hüseyin ÖZDAĞ

**İkinci Danışman** : -

**Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:**

**Üye** : Prof. Dr. Hüseyin ÖZDAĞ

**Üye** : Prof. Dr. Haldun KURAMA

**Üye** : Prof. Dr. Yařar UÇBAŐ

**Üye** : Doç. Dr. Veli UZ

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. Tuba TAŞDEMİR

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Bu çalışmada, Eskişehir-Bozüyük bölgesi Eczacıbaşı Esan'da üretilen ve dökümde kullanılan kilin filtrasyon işleminde enerji maliyetini indirmek, işlem süresini azaltmak için flokülasyon özelliklerinin saptanması ve kil-su ayırımını gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. Kil minerallerinin elektrokinetik potansiyel ölçümlerine göre yüzey yükü belirlenmiştir. Flokülasyon performansı numunenin kalan bulanıklık değerine ve flokların çökelme hızına göre değerlendirilmiştir.

Deneysel çalışmaların ilk aşamasında döküm kilinin elektrokinetik potansiyel ölçümleri yapılarak yüzey yükü tespit edilmiş, ölçüm yapılan tüm pH değerlerinde negatif yüzey yükü göstermiştir. İkinci aşamada kil numunesinin üç ayrı katı oranında sedimentasyon deneyi yapılmış olup; örnek alındığı halindeki katı oranında 24 saat bekleme süresi sonrasında çökelme olmadığı, %3 katı oranında ayrışma olduğu gözlenmiştir. Üçüncü aşamada ise uygun flokülant ve miktarı için flokülasyon testleri yapılmış en düşük bulanıklık değeri % 3 katı oranında (17 NTU) yüksek molekül ağırlıklı anyonik flokülant (350 A) ile 10,4 mg/l dozajında elde edilmiştir. Optimum flokülant tipi ve dozajı belirlendikten sonra değişik pH'larda tekrar flokülasyon deneyleri yapılmış burada da en iyi sonucun % 3 katı oranında doğal pH' da olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak çalışmada kullanılan kil numunesinin doğal katı oranında flokülantlarla çöktürülmesi işlemi başarısız olup, % 3 ve % 5 katı oranlarında yapılan deneylerin sonuç verdiğini ve en iyi sonucu daha az polimer kullanılarak elde edilen bulanıklık değeri ile % 3 katı oranı olduğu bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Kil, flokülasyon, bulanıklık, flokülant (polimer)

## SUMMARY

In this study, it is aimed to reduce the energy cost in the filtration of the clay which is processed by Eczacıbaşı Esan in Bozüyük and used in casting and solid-liquid separation time. In order to achieve these, the flocculation characteristics of the clay such as the surface charge of clay particles were measured using Zeta Meter. Flocculation performance was evaluated according to the remaining turbidity value of the sample and the sedimentation rate of the flocks.

In the first stage of the experimental studies, the surface charge of the casting clay was determined by electro kinetic mobility measurements and at all of the pH values the surface charge measured to be negative. In the second stage, sedimentation tests were carried out in three different solid ratio of clay sample; it was observed that there was no sedimentation in the solid ratio of the sample taken after 24-hour waiting period and that there is decomposition in the 3% solid ratio. In the third phase, flocculation tests were carried out in order to determine for the most appropriate flocculant type. It was determined that using 10.4 mg/l anionic flocculant (350 A) of high molecular weight the lowest turbidity value to be 17 NTU for suspension of 3% solid ratio. After determining the optimum flocculant type, flocculation tests were carried out in different pH values again and the best result was obtained in suspension having 3% solid ratio and at natural pH.

As a result, precipitation of clay from suspension having plant solid ratio with flocculants produced poor results the tests with 3% and 5% solid ratio were successful, however the best results were obtained with the turbidity value by using lesser amount of polymers in the 3% solid ratio.

**Keywords:** Clay, flocculation, turbidity, flocculant (polymer)

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmada her konuda yardımlarını esirgemedi yapıcı yöndeki eleştirileri ile beni yönlendiren değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Hüseyin ÖZDAĞ' a teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan katkı ve desteklerini esirgemeyen hocam Yrd. Doç. Dr. Tuba TAŞDEMİR başta olmak üzere tüm Maden Mühendisliği bölüm hocalarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarına konu olan numune temininde yardımlarını esirgemeyen Maden Mühendisi Levent BAŞ' a, Araş. Görev. Dr. Sedef DİKMEN' e ve laboratuvar çalışmalarımda bana yardımcı olan değerli arkadaşım Maden Yüksek Mühendisi Hande BAŞARAN' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bugüne kadar her zaman yanımda olan, desteklerini, yardımlarını esirgemeyen aileme ve biricik oğluma şükranlarımı sunarım.

Ayla DEMİRAL

Haziran 2013

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b>		<b>V</b>
<b>SUMMARY</b>		<b>Vi</b>
<b>TEŞEKKÜR</b>		<b>Vii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>		<b>Xi</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b>		<b>Xiii</b>
<b>1</b>	<b>GİRİŞ</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>KİL MİNERALLERİ</b>	<b>3</b>
2.1	Kil Minerallerinin Tanımı	3
2.2	Kil Minerallerinin Oluşumu	4
2.3	Kil Minerallerinin Kristal Yapısı	6
2.4	Kil Minerallerinin Sınıflandırılması	9
2.4.1	Kaolinit	11
2.4.2	Halloysit	12
2.4.3	İllit	12
2.4.4	Vermiküllitler	13
2.4.5	Montmorillonit	13
2.4.6	Klorit	14
2.5	Killerin Kullanım Alanları	14
2.6	Killerin İçerdiği Bazı Mineraller	15
2.6.1	Feldspat	15
2.6.2	Kuvars	15
2.6.3	Kalsit	16
2.6.4	Dolomit	16
2.6.5	Jips	16
2.7	Türkiye’de ve Dünya’ da Kil Minerallerinin Önemi	17



**İÇİNDEKİLER(devamı)**

<b>3</b>	<b>FLOKÜLASYON</b>	<b>19</b>
3.1	Flokülasyonun Tanımı	19
3.2	Flokülasyon Mekanizmaları	19
3.2.1	Polimer köprü oluşumu ile flokülasyon	19
3.2.2	Elektrostatik yük yamama yöntemi ile flokülasyon	20
3.3	Flokülantın Tane Yüzeyine Adsorplanması	21
3.3.1	Elektrostatik Bağ ile Adsorplanma	22
3.3.2	Hidrojen Bağı ile Adsorplanma	22
3.3.3	Kovalent Bağı ile Adsorplanma	23
3.4	Flokülant Türleri	24
3.5	Flokülasyon işleminde etkili olan parametreler	28
3.5.1	Flokülant dozajı	28
3.5.2	Flokülant tipi	29
3.5.3	Flokülant süresi	29
3.5.4	Karıştırma hızı	30
3.5.5	Süspansiyonun pH' sı, sıcaklığı ve iyonik şiddeti	30
3.5.6	Parça boyutu etkisi	31
3.6	Flokülantın kullanım alanları	31
<b>4</b>	<b>ELEKTROKİNETİK ÖZELLİKLER</b>	<b>32</b>
4.1	Killerin elektrokinetik özellikleri	32
4.2	Elektriksel çift tabaka	32
4.3	Zeta Potansiyel (Elektrokinetik Potansiyel), Zeta Potansiyel Ölçüm Yöntemleri ve Sıfır Yük Noktası Tayini	36

**İÇİNDEKİLER(devamı)**

<b>5</b>	<b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>	<b>39</b>
5.1	Malzeme	39
5.1.1	Kil numunesi	39
5.1.2	Deneysel çalışmalarda kullanılan polimerler	40
5.1.3	Deneylerde kullanılan çeşme suyu ve saf suyun özellikleri	41
5.2	Metot	42
5.2.1	Sedimentasyon deneyleri	42
5.2.2	Piknometre yöntemi ile özgül ağırlığın saptanması	44
5.2.3	Flokülasyon deneyleri	45
5.2.4	Bulanıklık ve pH ölçümü	46
5.2.5	Zeta Potansiyel ölçümü	47
<b>6</b>	<b>BULGULAR</b>	<b>49</b>
6.1	Flokülasyon çalışmaları	49
6.2.1	Flokülant tipinin flokülasyona etkisi	49
6.2.2	pH' nın flokülasyona etkisi	53
6.2	Elektrokinetik özelliklerinin tespiti	55
<b>7</b>	<b>SONUÇLAR VE ÖNERİLER</b>	<b>57</b>
	<b>KAYNAKLAR DİZİNİ</b>	<b>58</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<b><u>Sekil</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1 Tabakasız silikat minerallerinin ayrışma ürünlerinden kil minerallerinin oluşumu ve ortamın reaksiyonu ile ilişkisi	5
2.2 Tabakalı silikat minerallerinin aralanması ile kil minerallerinin oluşumu ve ortamın reaksiyonu ile ilişkisi	6
2.3 Kil minerallerinin yaprakçıklarında tetrahedron ve oktahedron tabakalarının sıralanışı	7
2.4 İki, üç ve dört tabakalı kil minerallerinin kristal yapısı	7
2.5 Kil minerallerinin yaprakçıklarının arasına su moleküllerinin girişinin mineralin tabakalı yapısı ile ilişkisi	8
2.6 Kaolinitin tabakası	11
2.7 Silikanın kristal dönüşümleri	15
3.1 Polimer köprü oluşumu ile askıda katı tanelerin flokülasyon	20
3.2 Elektrostatik yük yamaması yöntemiyle flokülasyon	21
3.3 Anyonik flokülantın pozitif yüklü katı yüzeyine elektrostatik çekim kuvvetleri yardımıyla adsorplanması	22
3.4 Polimer molekülü ile mineral arasında H-bağı oluşumu	23
3.5 Süspansiyondaki katı tane yüzeyindeki $Ca^{+2}$ iyonu ile anyonik flokülant arasındaki kovalent bağ oluşumu	24
3.6 Poliakrilamid (PAA) esaslı non-iyonik flokülantın yapısı	26
3.7 PAA esaslı anyonik flokülantın yapısı	27
3.8 PAA esaslı katyonik bir flokülant olan Kuaterneraminli Poliakrilamid'in yapısı	27
3.9 Aşırı flokülant dozajında tanelerin yeniden disperse hale gelmesi (Flokülantların sterik engel oluşturması)	28
3.10 Flokülantın iyoniklik derecesinin flokülant yapısına etkisi	29
4.1 Tanecik etrafında yük yoğunluğu değişimi	33

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devamı)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.2 Stern Elektriksel Çift Tabaka Modeli	35
4.3 Zeta Potansiyelinin şematik gösterimi	37
5.1 Kil numunesinin DTA ile faz dönüşümü	40
5.2 Su sertliği ölçüm kiti	41
5.3 Sedimentasyon olayının şematik gösterimi	42
5.4 Sedimentasyon deneyi ile meydana gelen çökelme eğrisi	44
5.5 Yüksek katı konsantrasyonlu pülplerde flokülasyon oluşum şekli	45
5.6 Jar test cihazı	46
5.7 Türbidimetre	47
5.8 Multimetre cihazı	47
5.9 Zetapotansiyelinin şematik gösterimi	48
5.10 Zeta potansiyel ölçüm cihazı	48
6.1 Yüksek molekül ağırlıklı anyonik flokülant miktarının bulanıklığa etkisi	49
6.2 Orta molekül ağırlıklı anyonik flokülant miktarının bulanıklığa etkisi	50
6.3 Düşük molekül ağırlıklı anyonik flokülant miktarının bulanıklığa etkisi	50
6.4 Yüksek katyonik flokülant tipinin bulanıklık ölçümleri	51
6.5 Orta katyonik flokülant tipinin bulanıklık ölçümleri	52
6.6 Non iyonik flokülant tipinin bulanıklık ölçümleri	53
6.7 Sabit flokülant ( yüksek molekül ağırlıklı anyonik ) dozajında pH' nın kalan bulanıklığa etkisi	54
6.8 Kil' in pH' ya göre zetapotansiyel değeri	56

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b><u>Çizelge</u></b>	<b><u>Sayfa</u></b>
2.1 Kil Minerallerinin (ağırlığa göre) kimyasal bileşimi (%)	11
3.1 Molekül ağırlıklarının genel tanımlaması	25
5.1 Deneyleerde kullanılan kil numunesinin özellikleri	39
5.2 Kil numunesinin kimyasal analizi	39
5.3 Deneyleerde kullanılan flokülantlar ve özellikleri	40
5.4 Kullanılan saf suyun ve çeşme suyunun özellikleri	41
5.5 Sedimantasyon deneyinde meydana gelen çökelme miktarları	43

## 1. GİRİŞ

Kayıtlı tarihin başlangıcından beri, kendilerine özgü üstün kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olan killer insanoğluna çok yararlı olmuş ve önemli endüstri kollarının ana hammaddesi olmuştur.

Karmaşık fiziksel, kimyasal ve mineralojik karakteristiklerinden dolayı killer genellikle kendi doğal yapılarına bağlı olarak eşsiz özelliklere sahiptir.

Dünyada olduğu gibi ülkemizde de kil mineralleri, doğal yataklarından çıkarıldıktan sonra bazı işlemlere tabi tutularak kullanılır. Bu işlemler kilin türüne göre değişir. Bu araştırmada, suda dağılabilen killerin, birlikte buldukları safsızlıklardan, arındırılması amacı ile suda belirli konsantrasyonda dağıtılmış olan süspansiyonun çöktürülebilmesi için optimum koşullar saptanmıştır.

Suda çözünebilen polimerler kullanılarak, mineral süspansiyonlarının flokülasyonu ile ilgili birçok çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar Audsley, Clemens ve J.A.Kitchener ve Ç.Güler ve N.Büke tarafından özetlenmiştir. Bu araştırmacılar flokülasyonun köprü mekanizması ile gerçekleştiğini göstermiştir. Ayrıca buna karşın flokülasyonun, süspansiyondaki taneciklerin yüklerine de bağlı olduğu gösterilmiştir.

Son yıllarda ince tanelerin kazanımında doğal ve sentetik polimerler yardımıyla flokülasyon işlemi önemli bir gelişme göstermiştir. Flokülasyon, süspansiyondaki ince tanelerin flokülant adı verilen kimyasallar yardımıyla birleştirilerek salkımsı yapılar oluşturulması işlemidir. Flokülasyon yöntemi ile cevher hazırlamada ince tanelerin çökeltmesi hızlandırılarak, susuzlandırma (katı-sıvı ayırımı) işlemleri kolaylaştırılmaktadır.

Kil tanecikleri yüzey ve kenar olmak üzere iki tür yüke sahip olduğundan, yüzey-yüzey, kenar-kenar ve kenar-yüzey etkileşimleri ile floküle olabilirler (H.Von, 1977). Kil minerallerinin yüzey yükleri sürekli negatif kenar yükleri ise süspansiyonun pH' sına bağlı olarak negatif, nötral ya da pozitif olabilir (Kingery, 1958). Bu nedenle kil minerallerinin poliakrilamid ile flokülasyonunda süspansiyon pH' sının ve polimer türünün etkisi vardır.

Endüstride en az flokülant ile çok miktarda kil minerallerinin uygun floklar halinde çöktürülmesi istenir. Bu yüzden optimum flokülasyon koşullarının belirlenmesi son derece önemlidir.

Uygulamada pek çok flokülant türü mevcuttur ve bunların özellikleri birbirinden farklıdır. Bu nedenle, her mineralin uygun flokülantlar ile muamele edilmesi ve çeşitli çalışma faktörlerinin belirlenmesi bu bakımdan önemlidir. Bu çalışmada, endüstriyel bir mineral olan killerin çeşitli polimerik flokülantlar ile flokülasyon özellikleri incelenerek ortaya konulacak ve bu mineral için uygun flokülant tipi ve uygun flokülasyon koşulları belirlenecektir.

Kilin içerisinde en çok kalker, silis, mika, demir oksit bulunur. Saf kil bulmak oldukça zordur. Kil sarımtırak, kırmızımtırak, esmer gibi renklerde bulunur. Bu özelliğini bileşimindeki safsızlıklardan kaynaklanır. Kilin yapısı itibarıyla su emme özelliği vardır. Bu nedenle kil değişen oranlarda su içerir. Bundan dolayıdır ki killerin susuzlandırma (katı-sıvı ayırımı) işlemleri çok zor olmaktadır.

Kil minerallerinin yüzey özelliklerinin incelenmesiyle ve optimum flokülasyon koşullarının belirlenmesiyle, ayırıştırma işlemini daha ekonomik ve daha kısa sürede yapabilmek bu çalışmanın başlıca amacı olmuştur.

## 2. KİL MİNERALLERİ

### 2.1. Kil Minerallerinin Tanımı

Kil doğada bol miktarda bulunan minerallerdendir. Fakat saf kil bulmak oldukça zordur. Kilin içerisinde en çok kalker, silis, mika, demir oksit bulunur. Kil sarımtırak, kırmızımtırak, esmer gibi renklerde bulunur. Bu özelliğini bileşiminde bulunan yabancı maddeler verir. Kilin yapısı itibarıyla su çekme özelliği vardır. Bu nedenle kil daima nemlidir. Kili meydana getiren maddeler sulu alüminyum silikatlardır.

$mAl_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot p H_2O$  genel kimyasal bileşim formülü ile ifade edilen kil, çok saf olduğu zaman hidrate Alüminyum Silikat (kaolinit) adını alır. Kaolinit'in kimyasal formülü,  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  dur.

Kil çok ince taneli bir sedimanter minerali olup, tane boyu 0,02 mm 'den küçüktür. Kili oluşturan ana eleman alüminyum içeriği yüksek olan minerallerdir. Halosit, illit ve montmorillonit kilin bünyesinde bulunabilir. Montmorillonit'in ana bileşen olması halinde kil, bentonit olarak isimlendirilir. Bünyede ince taneli mika minerallerinin bulunması, minerale plastiklik kazandırır. Killerin fiziksel özellikleri, bilhassa plastiklikleri ve bünyelerine su alabilmeleri, kepek şekilli mineralojik bileşenlerin oranına bağlıdır. Tabaka şekilli kafes yapısına sahip mineraller ve bünye suyu mineralin plastikliğini belirlemektedir. Buna göre killer; PLASTİK VE AMORF olmak üzere iki grupta toplanabilirler. Amorf killer nemli iken şekillerini koruyamazlar. Plastiklik için en basit ölçüt, kilin yayvanlaşabilme özelliğidir. Yüksek plastikliğe sahip olanlar, bir defter sayfası üzerine elle yayılabilir. Kum karışımı kili amorflaştırır. Kilin kum içeriği dişler arasında kolaylıkla hissedilebilir. Saf killer ise bir bıçakla kesildiğinde düzgün, parlak yüzeyler verir (Norman 1997).



Plastik killerin doğal su içeriği yaklaşık %20 kadardır. Doğada kil tabakasının üzerindeki örtü tabakasının kalınlığına bağlı olarak su içeriği değişebilir. Örneğin Viyana çevresindeki killerin 100 ila 1300 m derinlikte su içeriği %10 daha azdır. Buna paralel olarak  $2 \text{ gr/cm}^3$  ten küçük olan yoğunluk, bu derinlikte  $2,5 \text{ gr/cm}^3$  üzerine çıkmaktadır.

Kalın örtü altında basınca maruz kalıp porozitesini yitiren killer ve tabakalanma yüzeyine paralel bölünme gösteren killer ŞİFERTON olarak isimlendirilir. Daha ileri evrede, diyajenez etkisi altında killer şistlere dönüşmektedirler. Bunların içerdiği rutil iğnecikleri yeni kristalizasyonunun habercisidir. (UZ, 2003)

## 2.2. Kil Minerallerinin Oluşumu

Metamorfik kayaçların oluşum süreçleri ve kil tabanlı seramiklerin pişme süreçleri arasındaki yakın benzerlik birçok yazar tarafından teyit edilmiştir. Kil tabanlı seramikleri endüstriyel metamorfizma sonucu oluşan yapay taşlar olarak kabul edebiliriz. Bu şekilde oluşan bünyeler ile metamorfik kayaçların mineralojilerinin saptanması benzerlik göstermektedir. Bu yeni minerallerin oluşumu pişme sıcaklığı kadar killere karışım halinde bulunan diğer minerallerin oluşturdukları bünye içindeki 'microsite' lere bağlıdır.(Aras, 2004; Demirhan, 2004 )

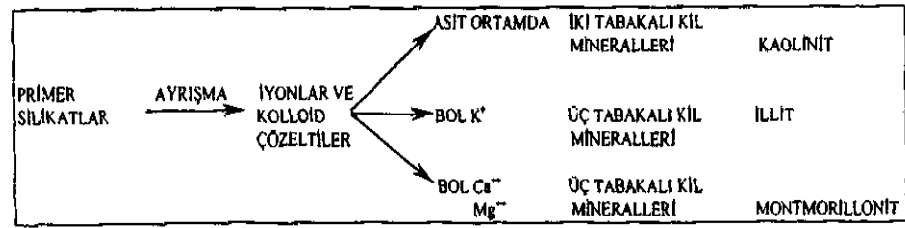
Kil mineralleri alüminyum silikatlarının değişimi sonucu, ayrışma ve düşük ısı ile oluşmuşlardır. Normal ısıda asit çözeltilerinin kaolinit, bazik çözeltilerinde montmorillonitin oluşumu sağlanır. Killerin büyük bir kısmı kendilerinden önce oluşan tortuların ürünleridirler ve genellikle kendi buldukları yerde oluşmamışlardır (Aras, 2004).

Kil minerallerinin oluşumunda temel prensip şudur; aynı mineralden farklı iklim ve ortam (pH ve katyonlar) şartları altında farklı kil mineralleri oluşabildiği gibi, farklı

minerallerden aynı iklim ve ortam şartlarında aynı kil mineralleri de oluşabilir. O halde kil minerallerinin oluşumu, oluştukları mineralin özelliklerine bağlı olduğu kadar iklim, pH ve ortamdaki katyonlara da bağlıdır.

### 1) Silikatların Ayrışma Ürünlerinden Kil Minerallerinin Oluşumu

Silikat minerallerinden feldspatlar, piroksenler ve amfibollerin ayrışması ve kristal yapılarının bu ayrışma sırasındaki değişimi ile kil mineralleri sekonder olarak oluşurlar. Silikatlardan kil minerallerinin oluşumu sırasında iklim özellikleri, ortamın reaksiyonu (pH, asit veya alkali) ve ortamdaki katyonların cinsi ile miktarı oluşacak kil mineralinin cinsini tayin eder. Genel olarak silikatların ayrışması sonucunda kil minerallerinin oluşması olayı şekil 2.1 deki gibi şematik olarak gösterilir.



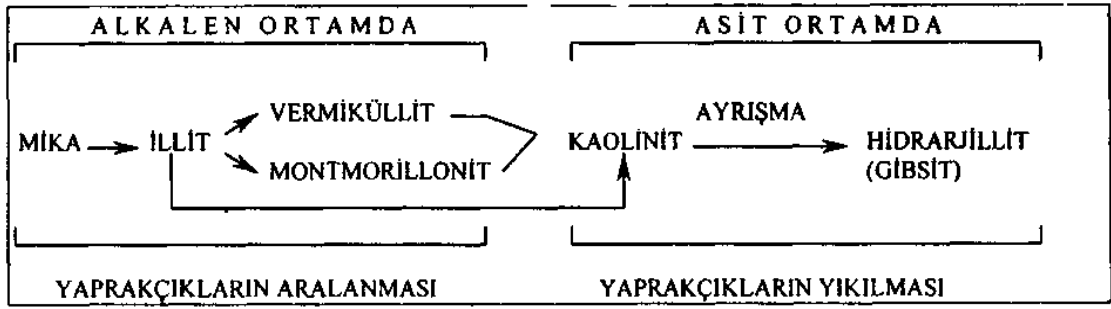
Şekil 2.1. Tabakasız silikat minerallerinin ayrışma ürünlerinden kil minerallerinin oluşumu ve ortamın reaksiyonu ile ilişkisi (Irmak, A. 1972'den).

Ortamda reaksiyonun alkaline oluşu, yüksek miktarda  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$  ve  $Mg^{++}$  bulunuşu öncelikle üç tabakalı kil minerallerinin teşekkülüne sebep olur. Eğer  $K^+$  iyonları fazla ise illit mineralleri,  $Mg^{++}$  iyonları fazla ise montmorillonit mineralleri, çok fazla  $Mg^{++}$  iyonunun varlığı halinde klorit oluşur.

Ortamda reaksiyonun asidik oluşu ayrışma ürünlerinin hızla yıkanıp ortamdaki ayrılmalarına sebep olur. Bu defa serbest kalan silis asidi ile ortamda bulunabilen  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$  ve  $Mg^{++}$  iyonları tarafından iki tabakalı kil mineralleri meydana getirilir (Aras 2004).

### 2) Tabakalı Silikatların Aralanması İle Kil Minerallerinin Oluşumu

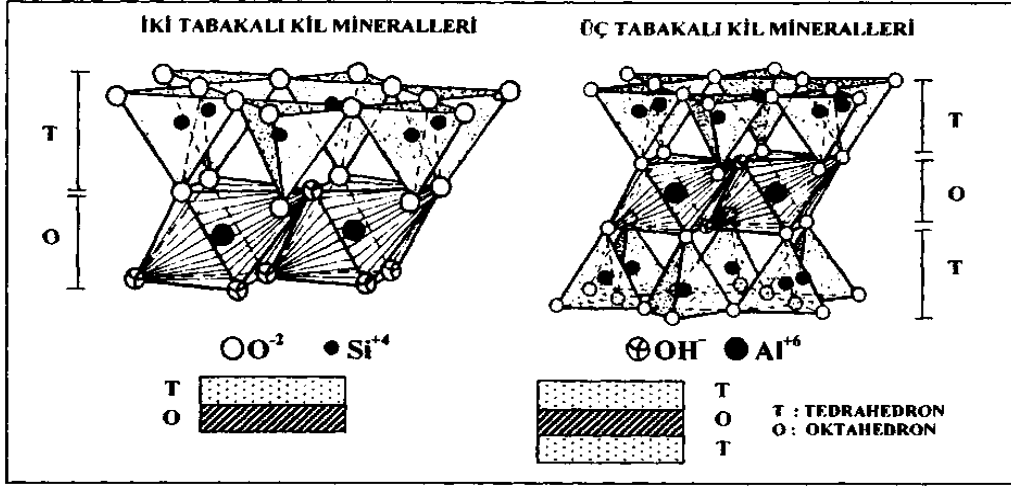
Tabakalı silikat mineralleri olan mikalar (muskovit ve biyotit) tabakalarının aralanması ile kil minerallerine dönüşürler. Öncelikle fiziksel etkiler sonucunda mikalar parçalanarak kil boyutuna kadar ( $0 < 0.002$  mm) ufalanır. Yüzeyin artışı kimyasal ayrışmanın daha da artmasına ve mika yaprakçıklarının kenarlarındaki  $K^+$  iyonlarının hidratlanarak yerlerine  $H^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$  gibi iyonların geçmesine sebep olur. Bu fiziksel ve kimyasal ayrışmaların sonucunda  $K^+$  kaybeden mika illite dönüşür. Eğer illitin  $K^+$  kaybı devam eder ve yaprakçıklar aralanmaya devam ederlerse potasyumun yerine (ortamda varsa)  $Mg^{++}$  ve  $Ca^{++}$  geçer. Bu gelişme ile illit, vermiküllite veya montmorillonite dönüşür (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Tabakalı silikat minerallerinin aralanması ile kil minerallerinin oluşumu ve ortamın reaksiyonu ile ilişkisi (Irmak, A.1972'den).

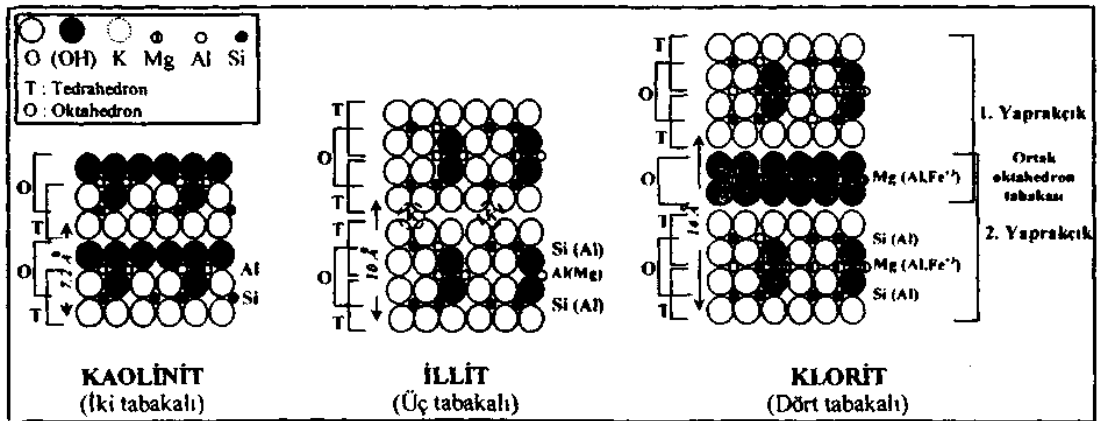
### 2.3. Kil Minerallerinin Kristal Yapısı

Kil mineralleri yaprakçıklı bir yapıya sahiptirler. Yaprakçıkların her biri iki, üç veya dört tetrahedron ve oktahedrondan meydana gelmişlerdir. Tetrahedronlar bir silisyum katyonu etrafında yer almış dört oksijen anyonundan, oktahedronlar ise bir alüminyum katyonunun etrafında yer almış altı oksijen anyonundan oluşurlar. Tetrahedronlar ile oktahedronların üst üste gelip aralarındaki oksijen köprüleri ile birbirine bağlanmaları sonucunda tabakalı bir yapı meydana gelir. Yaprakçıkların üst üste gelmesi ile de kil mineralleri oluşur (şekil 2.3).



Şekil 2.3. Kil minerallerinin yaprakçıklarında tetrahedron ve oktahedron tabakalarının sıralanışı (Irmak, 1972)

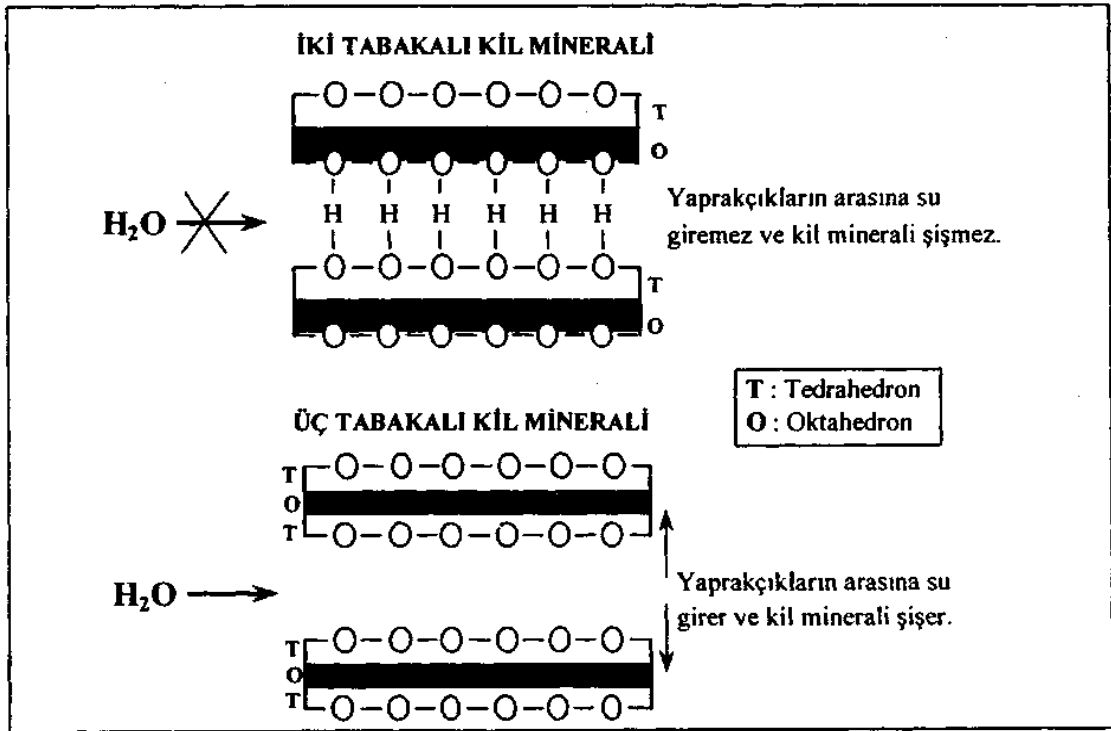
İki tabakalı yaprakçıkların yapısında yer alan tetrahedronların oksijenleri yaprakçığın üst yüzeyinde bir oksijen tabakası oluşturur. Oktahedronların alt yüzeyindeki oksijenler ise açıkta kalan (-) yükleri (elektronlar) ile hidrojenle birleşerek bir OH-tabakası oluştururlar (Şekil 2.3 - 2.4)



Şekil 2.4. İki, üç ve dört tabakalı kil minerallerinin kristal yapısı.

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<sup>+</sup> 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 2.5. Kil minerallerinin yaprakçıklarının arasına su moleküllerinin girişinin mineralin tabakalı yapısı ile ilişkisi.

Üç tabakalı yaprakçıkların yapısı ortada bir oktahedron, alt ve üstte birer tetrahedron tabakası şeklindedir (Şekil 2.4). 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.

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 nötrleştirilir. 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)

#### 2.4. Kil Minerallerinin Sınıflandırılması

Kil mineralleri bileşim ve sınıflandırma bakımından en karmaşık sanayi mineralleri arasında yer alır. Pek çok araştırmacı tarafından killerin fiziksel, kimyasal, mineralojik özellikleri esas alınarak sınıflama türleri geliştirilmiştir.

Killerin sınıflandırılmasına geçmeden önce bilinmesi gereken bazı önemli özellikler vardır. Bunlar iki başlık altında şöyle açıklanabilir;

- i. Temel Yapı Elementleri: Killerin iki ayrı tipte tabakanın tekrarlanmasından meydana gelmiş karakteristik bir yapıları vardır. Bunlar genellikle sürekli tabakalardan oluşan tetrahedral ve oktahedral tabakalı sulu alüminyum silikatlarıdır.
- ii. Temel Tabaka Tipleri: En basit fillosilikat kil minerali yapısı, tek alüminyum oktahedral tabakası ve 1:1 yapısındaki tek silikat tetrahedral katmanlarının

bileşimidir. 2:1 tabaka yapısındaki 2 tetrahedral ve 1 oktahedral tabakaları içeren başka ana tabaka türleri de vardır. (Kyle, 1990)

Killer kristal yapılarına, kimyasal bileşimlerine ve buldukları ortamlarına göre birçok yazar tarafından sınıflandırılmıştır. R.E Grim'in "Clay Mineralogy" isimli kitabında çeşitli kil minerallerinin yapısal özelliklerine dayanan bir sınıflandırma yapmıştır. Nispeten basit olan bu sınıflama aşağıda verilmiştir.

- I. Amorf olanlar:
  - Allofon grubu
- II. Kristalin olanlar:
  - a) İki tabakalı tipler
    - i. Eş boyutlu olanlar (Kaolen grubu, dikit, nakrit)
    - ii. Uzamış olanlar (Halloysit grubu)
  - b) Üç tabakalı tipler
    - i. Genişleyen şebeke yapılı olanlar;
      - Eş boyutlu olanlar (montmorillonit grubu, sasonit)
      - Uzamış olanlar (montronit, saponit, hektorit)
    - ii. Genişlemeyen şebeke yapılı olanlar (İllit grubu)
  - c) Düzenli karışık tabakalı killer
    - Klorit grubu
  - d) Zincir yapılı tipler
    - Atapuljit, sepiyolit, paligorskit

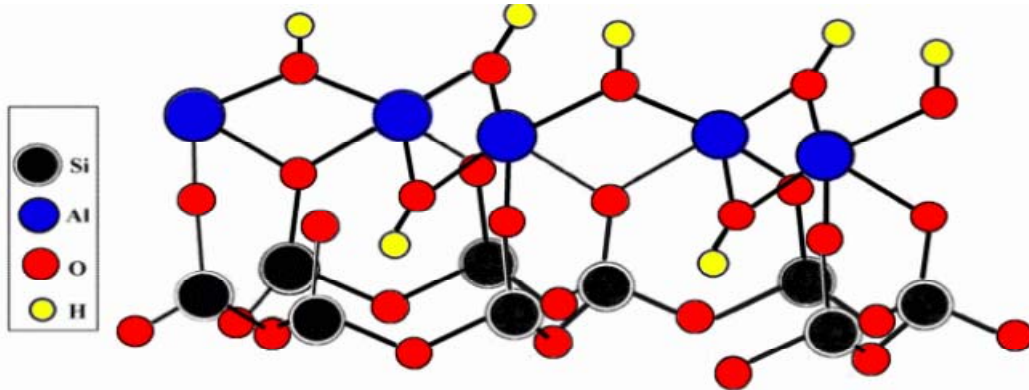
Kil minerallerinin kimyasal bileşimi oluşturdukları ana materyalin mineralojik bileşimine bağlı olarak değişiklik gösterirler. Kil minerallerinin kimyasal yapısındaki elementler ve bunların oksitlerinin oranları, farklı kil mineralleri arasında belirgin bir ayrımın yapılamayacağını göstermektedir. Kil minerallerinin ağırlıklarına göre kimyasal bileşimleri Tablo 2.1' de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Kil Minerallerinin (ağırlığa göre) kimyasal bileşimi (%) (Scheffer ve Schachtschabel, 1970)

Kil Mineralleri	%							
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Kaolinit	45–48	38–40	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Montmorillonit	42–55	0–28	0–30	0–0,5	0–3	0–2,5	0–0,5	0–3
Nontronit								
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

#### 2.4.1. Kaolinit

Kaolinit en çok rastlanan kaolin mineralidir. Kaolinit,  $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$  kimyasal bileşimi %41,2  $Al_2O_3$ , %48  $SiO_2$  ve %10,8  $H_2O$ ' dur. Triklirik sistemde kristalleşir. Silika tabakasındaki tetrahedronların tepeleri ve alümina tabakasındaki oktahedronların bir yüzündeki bazı oksijen iyonlarının ortaklaşa kullanılmasıyla kaolinit mineralinin (TO) şeklinde simgelenen ve kalınlığı 0.72 nm olan birim katmanı olmuştur. Çok sayıda yaklaşık 100 birim katmanın üst üste istiflenmesiyle kaolinit partikülleri ve partiküllerin gelişi güzel dağılarak bir araya gelmesiyle kaolinit minerali oluşmuştur (Akıncı, 1990, Çetintaş, 1999)



Şekil 2.6. Kaolinitin tabakası



Kaolinit genellikle çoğu plastik seramik hammaddelerinin esas mineralidir. Su içeren bir alüminyum silikattır. Kaolinit yaprakçıkları tam elastik olmamakla birlikte, bükülebilir özellik gösterirler. Mohs' a göre sertlikleri 2–3 dolayındadır (Sümer, 2005).

Kaolinit (=kil cevheri) oluşum aşamaları:

1.  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 + H_2O$  -----  $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O + 2KOH$   
-----feldspat-----
2.  $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot H_2O$  -----  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O + 4SiO_2$
3.  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O + H_2O$  -----  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$   
-----Kaolinit-----

#### 2.4.2. 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. Bu nedenle 7,2 Å olan esas kalınlık su alıp şişerek 10,1 Å 'a kadar artabilir. Yaprakçıklar arasındaki 2,7 Å olan mesafe kaolinitte değişmediği halde Halloysit' de su alıp şişme sonucunda artar. Halloysit su alıp şişebildiği için toprakta suyun tutulmasında faydalı olur. Halloysit' in kation değişim kapasitesi 5-10 meq/100 gr' dır.

#### 2.4.3. İllit

İllit mineralleri mikaların pulcukların 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 kationlarının hidratlanması sonucunda mika pulcukları birbirinden ayrılır. Bu arada hidratlanan  $K^+$  kasyonu 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 ( $0 < 0,002$  mm), 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. İllitlerin kimyasal bileşimi oluştukları mikalara bağlı olarak değişir. Bir kısım illitlerin mikaların hidratlanması ile gelişmesi, bir kısmının toprak oluşumu sırasında silikatların ayrışması olayının sonucunda oluşmaları ve bir kısım illitlerin de denizel tortulların ayrışması ve yeniden oluşum sürecinden sonra oluşmaları, illitlerin kimyasal bileşimlerinin birbirinden epeyce farklı olmasına sebep olarak gösterilir.

#### 2.4.4. Vermiküllitler

Vermiküllit biyotitten gelişmiş olan illitin fazla miktarda  $K^+$  kaybetmesi ve yaprakçıkları arasında  $K^+$  yerine  $Mg^{++}$  kationlarının girmesi ile gelişir. Şişme potansiyeli çok yüksek olan kil minerali türleridir.

Vermiküllitin kation değişim kapasitesi 100–200 meq/100 g arasındadır. Eğer vermiküllit mineralleri yüksek miktarda  $K^+$  veya  $NH_4^+$  kationları ile karşılaşılırsa bu kationlar değiştirilebilir durumdaki  $Mg^{++}$  ve  $Ca^{++}$  yerine geçerler.

#### 2.4.5. Montmorillonit

Montmorillonit mineralleri illit ve vermikulite benzeyen bir kristal yapısına 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 duyurulduğu kationa önemle bağlıdır.  $Ca^{++}$  veya  $Mg^{++}$  ile doyurulmuş montmorillonitler esas kalınlık olan 10 Å 'den 20 Å 'e kadar şişlikleri halde,  $Na^+$  ile doyurulmuş montmorillonitler de 160 Å 'e kadar şişme tespit edilmiştir (Scheffer-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  $\text{Na}^+$  ile duyurulduğunda ancak 15 Å 'e kadar şişebilir.

#### 2.4.6. Klorit

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

#### 2.5. Killerin Kullanım Alanları

Kil mineralleri pek çok endüstriyel alanda kullanılmaktadır ve gün geçtikçe de yeni yeni uygulama alanları bulmaktadır. Kil minerallerinin bazı kullanım alanları aşağıda verilmiştir.

- Seramik sanayinde (fayans, tuğla, kanalizasyon borusu, çanak çömlek)
- Refrakter sanayi, çimento, sondaj, kimya, dolgu
- Döküm sanayi
- Petrol ve yağ endüstrisinde katalizör
- İlaç sanayinde
- Kozmetiklerde
- Fren balatalarında asbest yerine
- Polyesterlerde
- Kauçuk sanayinde
- Renk giderici madde olarak
- Kaplanmış ark – kaynak elektrotların da
- Asfalt kaplamalarda

## 2.6. Killerin İçerdiği Bazı Mineraller

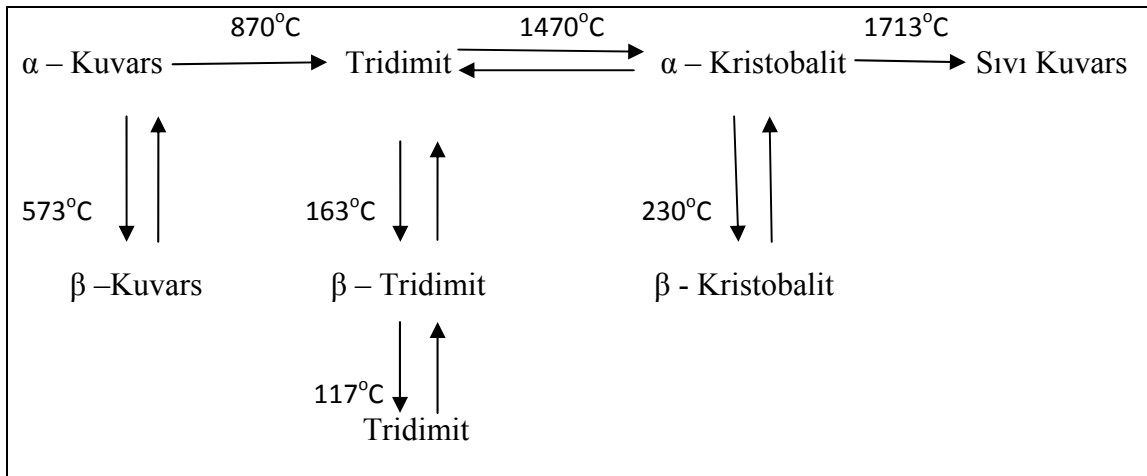
### 2.6.1. Feldspat

Feldspatlar, potasyum, sodyum, kalsiyum ve baryum alüminyum silikattır. Kimyasal yönden katyon türlerine bağlı olarak, K-feldspat ortoklaz,  $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ , Na-feldspat albit,  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ , Ca-feldspat ve Ba-feldspat olarak ayrılırlar. Sodyum feldspat  $1120^{\circ}C$ ' de, K-feldspat ise  $1170^{\circ}C$ ' de tamamen erir. Eridikten sonra bünyelerinde %90 camsı faz, %10 serbest silis içerirler.(Rösler 1991, Bozdoğan 1985)

### 2.6.2. Kuvars

Kuvars yeryüzünün incelenmiş kısmının %25' ini oluşturur. Oksijenden sonra dünyada en çok rastlanan silisyumun bir bileşiğidir (Doğan 1985). Kimyasal formülü  $SiO_2$  olup mol ağırlığı 60, sertlik derecesi Mohs' a göre 7'dir. Camsı ve yağmsı parlaklık gösteren kuvars genellikle renksiz ve beyazdır ancak içerdiği yabancı maddelere bağlı olarak değişik renkler gösterir. İçerdikleri renkler kuvars türlerinin tanınmasında kullanılır. Saydam ve yarı saydamdır. Saf kuvars, %46,7 Si ve %53,3 O içerir. (Aktürk,1978; Ergül, 1978).

Kuvars, yapının kurumu küçülmesini azaltır, plastikliğini düzenlemeye yardımcı olur ve pişme sırasında deformasyon olmaksızın gaz çıkışına izin verir (Tanışan; Mete 1988).



Şekil 2.7. Silikanın kristal dönüşümleri(Arcasoy 1983)

### 2.6.3. Kalsit

Triklinik yapıda olan kalsitin, sertliği 3, yoğunluğu  $2,7 \text{ gr/cm}^3$  tür. Rengi çoğunlukla beyazdır. Fakat safsızlıklar nedeniyle oldukça çeşitli renkler alabilmektedir. (Çelik, Karakaya 1998)

Kalsiyum karbonat – kalsit mineralinde ve kalker kayaçlarında bulunur ki, bu kayaçlar aynı zamanda mermer, kireç, tebeşir ve kalker kireci de bulunur. Kalkerli kireçten kalsiyum oksit zengin killere kadar devamlı bir seri mineralde bulunurlar (Sümer, 1988).

$900^\circ\text{C}$  dolayında ısıtılırsa  $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$  reaksiyonuna göre (sönmemiş kireç) CaO meydana gelir. CaO su ile karıştırılırsa şişer, ısı verir ve sertleşerek sönmüş kireç meydana gelir (Gök, 1973).

### 2.6.4. Dolomit

Bileşimi  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  dır. (%56  $\text{CaCO}_3$  ve %44  $\text{MgCO}_3$ ). Renksiz, beyaz, bej, sarımsı ve kahverengi tonlarda oluşabilen dolomitler, bazen içerdikleri bazı safsızlıklar nedeniyle başka renklerde olup, özgül ağırlığı  $2.85 \text{ gr/cm}^3$ , sertliği Mohs sertliğine göre 3,5 - 4 tür.

### 2.6.5. Jips

Alçıtaşı (jips) iki molekül su içeren kalsiyum sülfattır ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).

## 2.7. Türkiye de ve Dünya da Kil Minerallerinin Önemi

Çok geniş bir kullanım alanına sahip olan killer, üretimi ve talebi sürekli olarak artan endüstriyel hammaddelerin başında yer almaktadır. Hızlı üretim - tüketim artışının getirdiği sorunlar, bu sektörde yeni araştırmalara ve yeni bulunan sahaların sektörel bazda incelenmesini ve irdelenmesini gerektirmektedir.

Gerek literatür bilgileri gerekse endüstriyel kullanımlar açısından killerin sınıflandırmasında ve özelliklerin belirlenmesinde genel bir birliktelik mevcut değildir. Bu nedenle çok farklı yapı ve özellik değişimine sahip bu hammaddelerin belirli bir sistematik içerisinde araştırılması her zaman gereklidir.

Dünya kil rezervinin 70,252 milyar ton olduğu tahmin edilmektedir. Bu açıdan büyük bir ekonomik potansiyel oluşturmaktadır. Özellikle birçok endüstriyel alanda ana girdi maddesi olduğu göz önüne alınırsa, büyük bir ekonomik potansiyel oluşturduğu görülmektedir.

Kullanım alanları açısından da değerlendirildiğinde kil özelliklerinin saptanması teknolojik bir gereksinim olduğu kadar ekonomik bir gereksinimdir. Özellikle dünyadaki kil üretiminin %75 'inin seramik, cam, sıhhi tesisat, porselen, elektrik, inşaat sektörü gibi insanlığın vazgeçilmez ihtiyaçlarına cevap vermesi ve bu alandaki ekonomik gerçekleştirilmesi bu araştırmanın önemini daha da arttırmaktadır.

Ülkemizde killer yoğun olarak İstanbul ve Söğüt bölgesinde bulunmaktadır ve üretimi yapılan killerin kalitesi büyük ölçüde dünya spesifikasyonlarına uygundur. Türkiye de 39,235 milyon işletilebilir kil rezervi vardır. Ancak kil işletmeciliğinde ve kil hazırlama - zenginleştirme uygulamalarında birtakım sorunlar mevcuttur. Bu sorunlar ülkemiz kil madenciliği yapısından ve kil rezervlerinin durumundan

kaynaklanmaktadır. Üretimde genellikle selektif madencilik uygulanmakta ve her endüstriyel kullanım kendi ihtiyacı olan kil üretimi bu yolla karşılanmaktadır. Tüketim alanında hammadde kaynaklanan sorunların çözümü cevher hazırlama - zenginleştirme uygulamaları ile sağlanmak istense de üretim kapasitesi selektif madencilik uygulaması nedeniyle yetersizdir. 40 milyon tona yakın ülkemiz işletilebilir kil rezervi ve 900 000 ton/yıl üretim kapasitesine sahip ülkemiz kil potansiyeli bazı endüstriyel kullanımların kaliteli kil üretimini karşılayamamaktadır. Bu ihtiyaç ithalat yoluyla karşılanmaktadır. Özellikle tüketimdeki artışa karşın kaliteli kil üretiminde kapasite yetersizliği bu ithalatın artmasına yol açacaktır. Bu da ileriki yıllarda sorun yaratacaktır. Ülkemizde endüstrinin ihtiyaçtan cevap verecek kil üretimini karşılamak, mevcut kil rezervlerini en iyi şekilde değerlendirmek ve özellikle üretimdeki kalite standartlarını sağlayabilmek açısından bu mineraller üzerindeki araştırmaları geliştirmek detaylandırmak ve irdelemek gerekliliği büyük bir önem arz etmektedir.

### 3. FLOKÜLASYON

#### 3.1. Flokülasyonun Tanımı

Flokülasyon suda çözünebilen, çok yüksek molekül ağırlıklı organik polimerler kullanılarak taneciklerin bir araya getirilmesi işlemidir.

#### 3.2. Flokülasyon Mekanizmaları

Flokülasyonda 2 çeşit mekanizmadan söz etmek mümkündür.

- a) Polimer köprü oluşumu ile flokülasyon
- b) Elektrostatik yük yamama yöntemi ile flokülasyon

##### 3.2.1. Polimer Köprü Oluşumu İle Flokülasyon

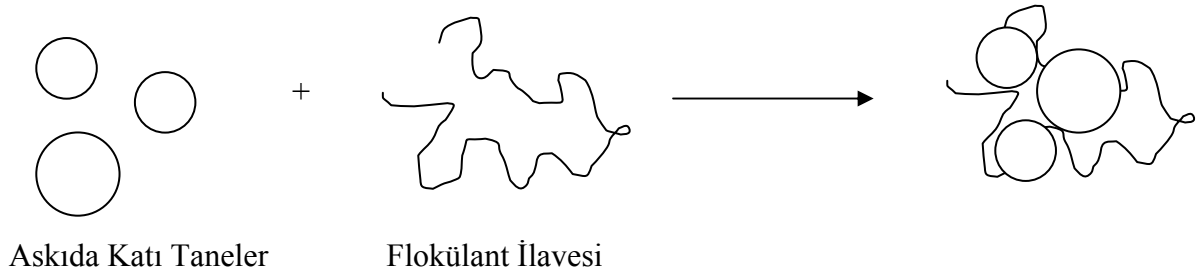
Flokülasyon işleminin ağırlıklı olarak polimer köprü oluşumu mekanizmasıyla gerçekleşebileceği söylenebilir. Uzun zincirli (yüksek molekül ağırlıklı) polimerler bu zincirleri sayesinde birden fazla tane üzerine adsorplanabilmekte ve böylece taneler arasında bir köprü oluşarak taneleri birbirine bağlamakta yani flok oluşturmaktadır (şekil 3.1). Flokülasyonda polimer köprü oluşumu fikri ilk kez Ruehrwein and Ward (1952) tarafından ortaya atılmış ve bu tarihten sonrada kabul görmüştür. Köprü oluşumu ile flokülasyon için polimerlerin oldukça yüksek molekül ağırlıkları olmaları gerekir (Gregory 1989).

Bazı polimerler mineral karışımları için selektivite gösterirler ve selektif flokülasyona neden olurlar. Kitchener' e göre selektif flokülasyon ile flotasyon işlemi aynı olmaktadır. Her iki işlemde de moleküllerin etkin grupları ayrılarak minerallerin yüzeyine bağlanırlar. (Tefek, 1979)



Verilen bu bilgilere dayanarak, polimer köprüleri ile flokülasyon için gerekli koşullar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Flokülant floküle olacak mineralin yüzeyine adsorbe olmalıdır.
- Flokülant köprüleri, mineral parçacıkları arasındaki çift tabaka itmesini önleyecek sağlamlıkta olmalıdır.
- Karşılıklı kümeleşmeyi önlemek için dengeli bir süspansiyon gereklidir. (Bu denge pH ayarlaması yaparak ve dispersant kullanarak sağlanır)
- İyi bir ayırım için, süspansiyon katı oranının fazla olmaması gereklidir. Flokülant çok düşük derişimli çözeltiler halinde yavaşça, çok hızlı karıştırılan pülp'e eklenmelidir.
- Çok büyük salkımlar oluşturan flokülant kullanmamalıdır.
- Selektif flokülasyon uygulanacak bir cevherin içerdiği minerallerin tam bir serbestleşme göstermeleri gereklidir (Yeşilkaya, 1989).

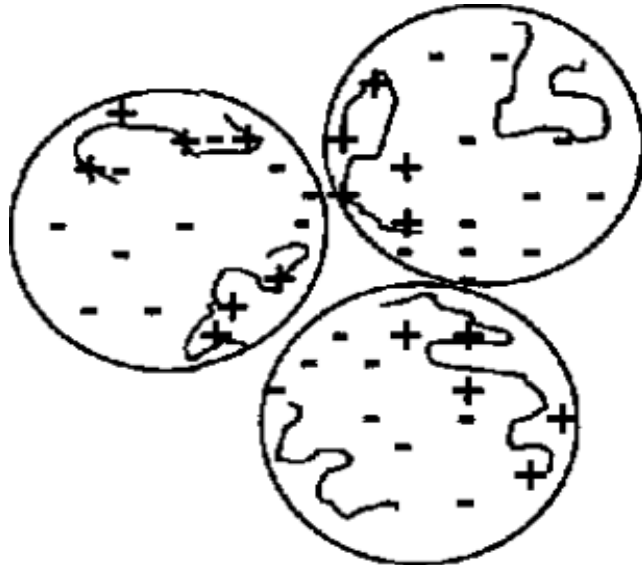


Şekil 3.1. Polimer köprü oluşumu ile askıda katı tanelerin flokülasyon

### 3.2.2. Elektrostatik yük yamama yöntemi ile flokülasyon

Polimerlerin kullanıldığı flokülasyon süreçlerinde yukarıda açıklanan köprü oluşumu ile flokülasyondan başka bir yöntem daha ortaya konmuş ve buna da “Elektrostatik Yük Yamama” yöntemi denilmiştir (Gregory, 1973). Bir süspansiyonda ortamda mesela negatif yüzey yüküne sahip katı taneler ile ona zıt yüklü kuvvetli katyonik polimer molekülleri olduğunu düşünelim. Bu yönteme göre katyonik polimer elektrostatik çekim kuvvetleriyle tane yüzeyinin sadece bir bölümü üzerine

adsorplanarak (yani tane üzerine adeta yamanmış olarak) o kısmın yüzey yükünü tersine çevirir ve pozitif yapar. Sonra tanenin bu pozitif kısmı ile bir başka tanenin negatif kısmı arasındaki elektrostatik çekim kuvvetiyle taneler bir araya gelerek flock oluştururlar (şekil3.2).



Şekil 3.2. elektrostatik yük yamaması yöntemiyle flokülasyon

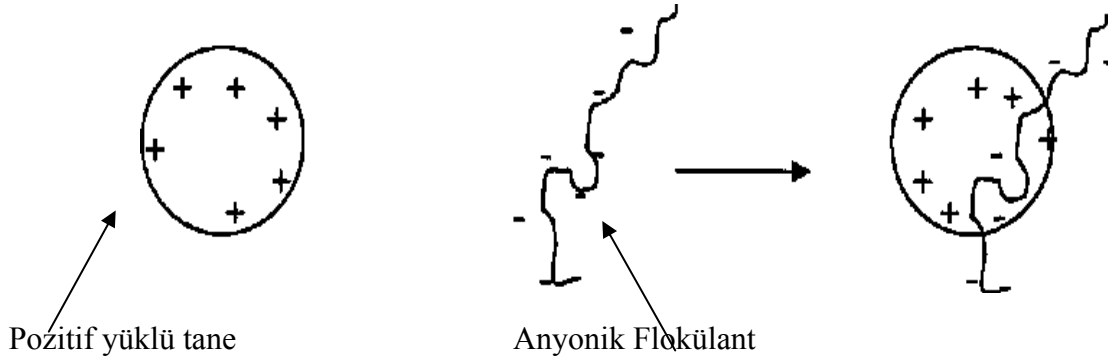
### 3.3. Flokülantın Tane Yüzeyine Adsorplanması

Bir polimer molekülünün süspansiyondaki herhangi bir katı yüzeyine adsorpsiyonu şartlara bağlı olarak üç bağ yapma mekanizmasından biri veya birkaçı ile gerçekleşmektedir (Gregory 1989, Stutzmann and Siffert 1997, Somasundaran and Das 1998);

- a) Elektrostatik bağ,
- b) Hidrojen bağı,
- c) Kovalent bağı

### 3.3.1. Elektrostatik Bağ ile Adsorplanma

Özellikle iyonik (katyonik veya anyonik) polimerlerin kendisine zıt yüklü taneler arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri aracılığıyla meydana gelen bir bağ türüdür (şekil). Bunun yanında süspansiyon pH' sına bağlı olarak (düşük ve yüksek pH' larda) iyonik olmayan (non-iyonik) polimerlerin yapısında da, hidroliz reaksiyonları sonucu iyonlaşma meydana gelebilmektedir (Gregory 1989, Ateşok 1988). Bu sebeple orijinalhaliyle non-iyonik formdaki polimer ile tane yüzeyi arasında da elektrostatik etkileşim mümkündür.



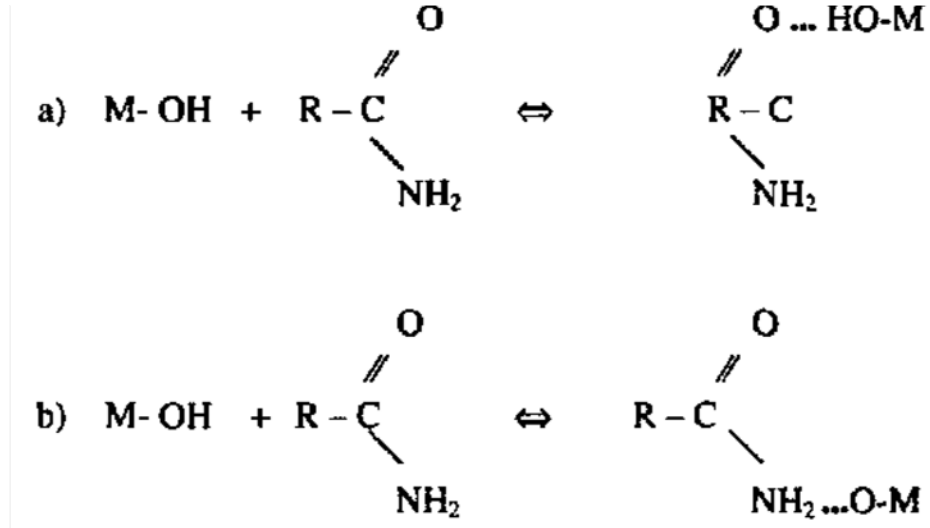
Şekil 3.3. Anyonik flokülantın pozitif yüklü katı yüzeyine elektrostatik çekim kuvvetleri yardımıyla adsorplanması.

### 3.3.2. Hidrojen Bağı ile Adsorplanma

Polimer molekülü ve mineral yüzeyi arasında oluşan hidrojen bağı (H-bağı) iki şekilde gerçekleşebilir (Stutzmann and Siffert 1997, Ateşok 1988, Werneke 1979);

- Polimer karbonil ( $-C = O$ ) grubundaki oksijen ile mineralin yüzey hidroksilleri (OH) veya yüzeydeki su molekülleri arasında oluşan H bağıdır (şekil 3.4.-a).
- Polimerin  $-NH_2$  (amid) grubundaki H ile mineral yüzeyindeki oksijenler arasında oluşan H bağıdır (şekil 3.4.-b).

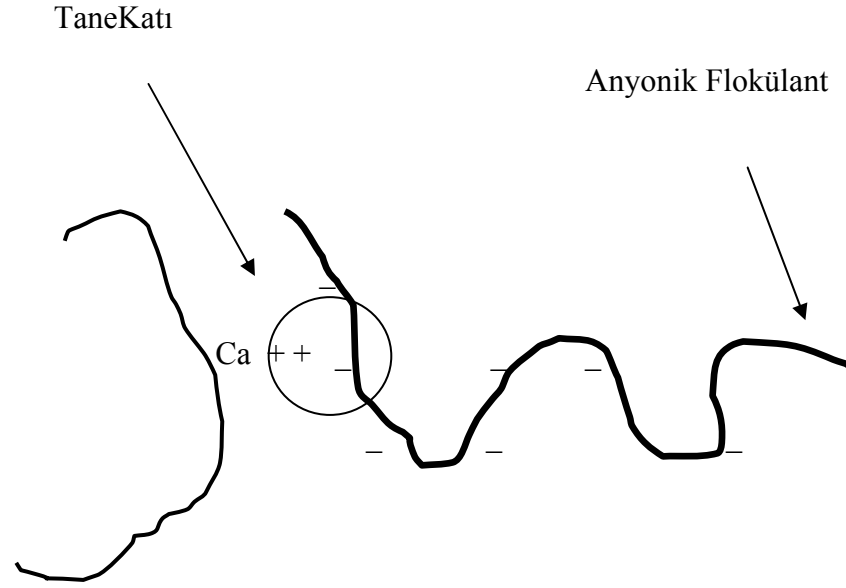
Hidrojen bağı özellikle non-iyonik polimerlerin adsorpsiyonunda ve polimer tane arasındaki elektrostatik itme kuvvetlerinin çok yüksek olmadığı ortamlarda daha etkin olarak ortaya çıkmaktadır.



Şekil 3.4. Polimer molekülü ile mineral arasında H-bağı oluşumu.

### 3.3.3. Kovalent Bağı ile Adsorplanma

Mineral yüzeyindeki çok değerlikli metal iyonları mesela  $\text{Ca}^{+2}$  ile polimer zincirindeki negatif yüke sahip aktif gruplar arasında güçlü bir kovalent bağı oluşumuyla polimer adsorpsiyonu gerçekleşebilir (Stutzmann and Siffert 1997, Somasundaran and Das 1998). Literatürde özellikle kaolenitin poliakrilamid (PAA) ile flokülasyonunun açıklanmasında PAA ile kaolen yüzeyindeki  $\text{Ca}^{+2}$  iyonları arasında böyle bir bağ oluşumu ifade edilmektedir (şekil 3.5) (Stutzmann and Siffert 1997). Bu tür bağ oluşumunun yine  $\text{CaCO}_3$  ile anyonik flokülantlar arasında da gerçekleştiği ileri sürülmektedir (Yarar 2001).



Şekil 3.5. Süspansiyondaki katı tane yüzeyindeki  $\text{Ca}^{+2}$  iyonu ile anyonik flokülant arasındaki kovalent bağ oluşumu

#### 3.4. Flokülant Türleri

Flokülantlar organik esaslı polimer veya polielektrolitlerdir. En önemli özellikleri çok yüksek molekül ağırlığına sahip olmalarıdır. Flokülasyonda kullanılan floküle edici maddeleri 2 şekilde sınıflandırılabilir. Bunlar doğal flokülantlar ve sentetik flokülantlar.

a) Doğal Flokülantlar: Nişasta, reçine, aljinat (deniz yosunu) veya çeşitli bitki ve sebze tohumlarından elde edilen doğal organik maddelerdir (Gregory 1989). Ancak bunların molekül ağırlıkları sentetik flokülantlara göre çok düşük ve flokülasyon kabiliyeti daha zayıftır. Bu nedenle pratikte daha çok kullanılan sentetik flokülantlardır.

b) Sentetik Flokülantlar: Sentetik flokülantlar sıvı, emülsiyon veya katı olmak üzere üç farklı fiziksel formda üretilebilmektedir. Sentetik olarak elde edilen en önemli ve en yaygın flokülant poliakrilamid (PAA) ve onun türevleridir.

Sentetik flokülantlar üç gruba ayrılırlar.

- Anyonik polimerler
- Katyonik polimerler
- İyonik olmayan (non-iyonik) polimerler (çizelge)

Flokülant Tipi	İyoniklik Derecesi
İyonik olmayan (non-iyonik)	
Anyonik	Zayıf anyonik, orta anyonik, güçlü anyonik
Katyonik	Zayıf katyonik, orta katyonik, güçlü katyonik

Bu polimerler molekül ağırlığına göre de,

- Yüksek molekül ağırlıklı  $(14-20) \times 10^6$
- Orta molekül ağırlıklı  $10 \times 10^6$
- Düşük molekül ağırlıklı  $1 \times 10^6$  ayrılırlar (çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. Molekül ağırlıklarının genel tanımlaması

Molekül Ağırlığı	Genel Tanımlama
10 milyon ve üstü	Çok yüksek
1 – 10 milyon	Yüksek
200.000 – 1 milyon	Orta
100.000 – 200.000	Düşük
50.000 – 100.000	Çok düşük
50.000' den az	Çok çok düşük

Polimerler, cevher hazırlama endüstrisinde geniş bir şekilde kullanılmaya başlamıştır. Bunları aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz;

1-Anyonik ve iyonik olmayan poliakrilamidler katyonik yapıda olanlara nazaran daha yaygın bir şekilde mineral hazırlamada kullanılır.

2-Yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler genellikle alkali ortamlarda kullanılması uygundur.

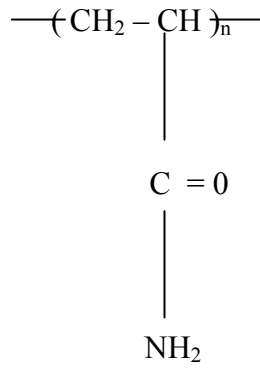
3-iyonik olmayan polimerler asidik ortamlar için uygundur.

4-Orta molekül ağırlıklı polimerler filtrasyon işlemi için uygundur.

5-Yüksek molekül ağırlıklı polimerler, sedimentasyon (çöktürme) işlemlerinde tercih edilir.

Flokülasyon işlemlerinde kullanılan polimerler, parçalar üzerinde çok kuvvetli olarak adsorbe olurlar. Yapay polimerler, yeterli uzunlukta yüksek molekül ağırlıklı olup bunlar parçaların üzerine üç boyutlu matriks şeklinde adsorblanabilir (Özdağ, 1987).

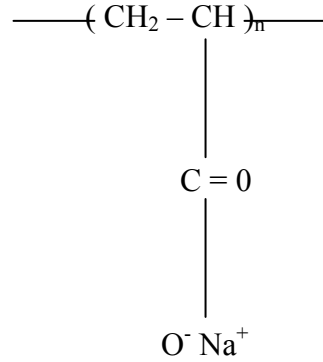
a) Non-İyonik Flokülantlar: Non-iyonik flokülantlardan en yaygın olarak kullanılanı PAA esaslı flokülantlardır (şekil 3.6.). Bunlardan başka kullanılacak diğer türler ise Polivinil alkol (PVA), Polietilen oksitlerdir (PEO).



Şekil 3.6. Poliakrilamid (PAA) esaslı non-iyonik flokülantın yapısı

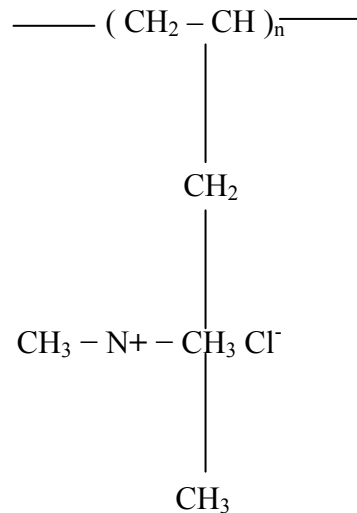
b) Anyonik Flokülantlar: Günümüzde en çok kullanılan flokülant olan poliakrilamid (PAA) esas itibariyle iyonik olmayan (non-iyonik) bir flokülant olup anyonik tip flokülantlar (örneğin sodyum poliakrilat) bu poliakrilamidin bazı amid gruplarının (-NH<sub>2</sub>) bazik ortamda (örneğin NaOH) hidroliziyle bir arada polimerleşmesi

sonucu elde edilebilmektedir (şekil 3.7). Anyonik flokülantlar anyoniklik derecesine göre zayıf anyonik, orta anyonik ve güçlü anyonik flokülant gibi sınıflara ayrılırlar.



Şekil 3.7. PAA esaslı anyonik flokülantın yapısı

c)Katyonik Flokülantlar: Poliakrilamid' den anyonik flokülant türetildiği gibi uygun bir kationik monomer ( genellikle dimetil-aminoetil akrilat veya metil akrilad gibi akrilamidin amin türevleri) ile kationik PAA elde edilebilir (şekil 3.8). Katyonik flokülantlar kationiklik derecesine göre zayıf kationik, orta kationik ve güçlü kationik flokülant gibi sınıflara ayrılırlar.



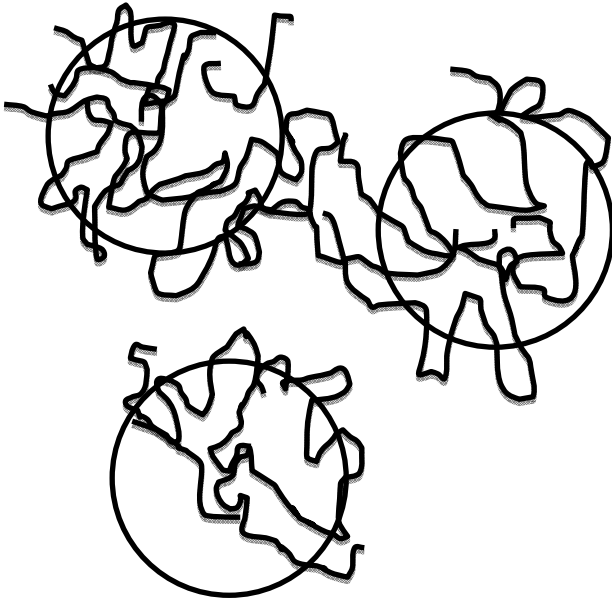
Şekil 3.8. PAA esaslı kationik bir flokülant olan Kuaterneraminli Poliakrilamid'in yapısı



### 3.5. Flokülasyon İşleminde Etkili Olan Parametreler

#### 3.5.1. Flokülant Dozajı

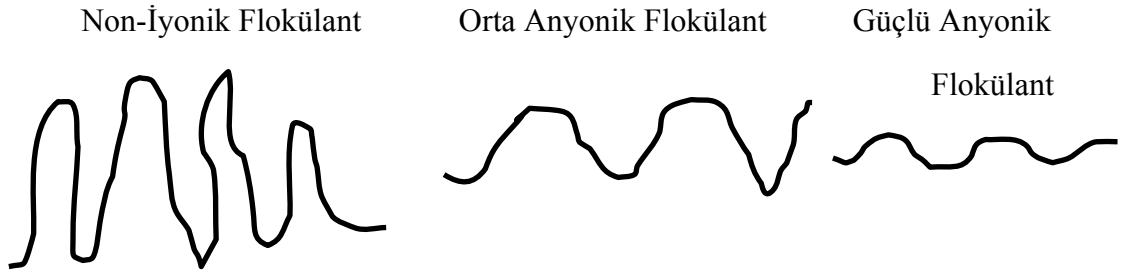
Literatürde bir süspansiyondaki disperse olmuş katı partiküllerin en iyi şekilde flokülasyonunu sağlamak için gerekli flokülant dozajının (optimum dozaj), katının yüzey alanının yarısını kaplayacak miktardaki dozaj olduğu ifade edilmektedir (Somasundaran and Das 1998). Şayet ortama bu dozajdan daha fazla miktarda flokülant verilirse yani taneler üzerine fazla miktarda flokülant adsorplanırsa o zaman taneler arasında köprü oluşumu engellenir. Çünkü aşağıdaki şekilde de görüldüğü üzere (Şekil 3.9 ) tanelerin yüzeyinde, bir başka tane yüzeyine adsorblanmış flokülant zincirinin bir kısmının bu tane üzerine de tutunabilmesi (adsorblanabilmesi) için yeterince boşluk kalmamakta ve bu da flokülasyonu engellemektedir. Bu durum flokülantların aşırı dozajda sterik engeli olarak da bilinmektedir. Diğer yandan süspansiyona optimum dozajdan daha düşük miktarda flokülant verilmesi flokülasyon işlemini olumsuz yönde etkileyecektir.



Şekil 3.9. Aşırı flokülant dozajında tanelerin yeniden disperse hale gelmesi (Flokülantların sterik engel oluşturması)

### 3.5.2. Flokülant Tipi

Molekül ağırlığı yüksek (polimer zincir uzunluğu fazla olan) flokülantlar daha büyük boyutlu fakat daha poroz yapıda flokların oluşmasını sağlarken, düşük molekül ağırlıklı flokülantlar nispeten daha küçük boyutlu fakat daha sağlam (daha az poroz) floklar oluşturur (Gregory 1973, Hogg 2000). İyonik flokülantlar için sahip oldukları anyoniklik ve katyoniklik dereceleri yani yük yoğunlukları dolaylı olarak flokülantların aktivasyonunda önemli rol oynamaktadır. Örneğin non iyonik formdaki bir polimer ortamda daha yumaklaşmış kıvrımlı halde bulunurken iyoniklik derecesi arttığında polimerler daha düz ve uzun bir hal almaktadır (Şekil 3.10 ). Bu durum ise taneler arasında köprü oluşumunu kolaylaştırmaktadır (Stutzmann and Siffert 1997).



Şekil 3.10. Flokülantın iyoniklik derecesinin flokülant yapısına etkisi

### 3.5.3. Karıştırma Süresi

En uygun karıştırma süresi optimum flokülant dozajının elde edilebilmesi için, diğer bir ifade ile tane yüzey alanının yarısının flokülant ile kaplanabilmesi için gerekli olan süredir. Bu sürenin fazla tutulması flokülantların tane yüzeyinde artmasını ve dolayısıyla sterik engel nedeniyle flokülasyonu engellemektedir (Somasundaran and Das 1998). Bu sürenin gereğinden az olması da flokülant moleküllerinin süspansiyondaki tüm katı tanelerine ulaşabilme şansını azaltacağından flokülasyonu olumsuz yönde etkileyecektir.

#### 3.5.4. Karıştırma Hızı

Yüksek karıştırma hızı ve bunun sonucunda ortaya çıkan güçlü kesme kuvvetleri, oluşmuş floklar üzerinde olumsuz etki yapmakta ve flokların parçalanarak küçülmesine neden olmaktadır. Parçalanan bu flokların ise yeniden bir araya gelmesi daha zor olmaktadır. Bu sebeple floklar üzerinde olumsuz etki yapmayacak optimum bir karıştırma hızının uygulanması gerekir.

#### 3.5.5. Süspansiyon pH'sı, Sıcaklığı ve İyonik Şiddeti

Süspansiyon pH'ının iki yönden büyük önemi vardır. Birincisi, pH flokülantın ortamdaki aktivasyonunda önemli bir rol oynamaktadır. Daha önce de belirtildiği gibi non-iyonik formdaki bir polimer bile asidik ve bazik pH' larda (+) veya (-) yükler kazanabilir. Yani iyonik (yükü) forma dönüşebilir (Gregory 1973, Atesok 1988) ve bu polimer ile katı tane arasında elektrostatik etkileşimi artırabilir.

İkincisi ise, pH süspansiyondaki katı tanelerin yüzey elektrik yükü kazanıp kazanamayacağı üzerinde doğrudan belirleyicidir. Şöyle ki özellikle katı tane yüzeylerindeki metal oksitler ortamdaki  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonları ile reaksiyona girmekte ve böylece tanelerin yüzey yükleri veya zeta potansiyelleri bu reaksiyonlar sonucu oluşmaktadır. Mesela kuvars taneleri sulu ortamda doğal halde negatif yüke ve zeta potansiyele sahiptir. Eğer ortamın pH' ısı azaltılıp  $H^+$  iyonları artırılırsa mesela pH=2 civarına getirilirse bu  $H^+$  iyonları ile kuvarsın arasındaki etkileşimden dolayı kuvars tanelerinin zeta potansiyeli sıfır olur. Bu da taneler arasındaki itme kuvvetlerinin ortadan kalkması ve flokülasyonun daha kolay hale gelmesi demektir.

Süspansiyon sıcaklığı flokülant molekülünün aktivasyonunu etkilemekte ve ayrıca flokülantların her sıcaklıkta sıvıda meydana getirdiği viskozite farklı olmaktadır (Ciba Specialty Chemicals 2003). Diğer yandan polimerin katı tane üzerine adsorpsiyonu sırasında ortam sıcaklığı bazen olumlu bazen de olumsuz etki yaptığı ifade edilmektedir (Atesok 1988).

### 3.5.6. Parça Boyutu Etkisi

Tanelerin yapışma ihtimali yok ise bekleme süresi ne olursa olsun flokülasyon olmaz. Ancak yapışma ihtimali var ise bir süre sonra flokülasyon oluşur. Bu süre; pülp içinde bulunan katı madde miktarına, katı maddenin tane büyüklüğü ve diğer ortam şartlarına bağlıdır. Floküle olabilecek tanelerin maksimum büyüklüğü ortamın sulandırma oranı çökme zamanı veya mesafesine bağlı olarak bulunabilir (Atak, 1982). İnce tanelerle beraber iri taneler de bulunuyorsa, ince taneler iri taneler etrafında toplanarak floküle olmadan kısa sürede çökerler ( Atak, 1982).

### 3.6. Flokülantların Kullanım Alanları

Flokülantların tipik kullanım alanlarını şöyle sıralamak mümkündür.

- Alüminyum Sülfatta,
- Çimentoda,
- Seramikte,
- Killerde,
- Kömürün yıkanmasında,
- Suların soğutulmasında
- Elektrolitik proseslerde,
- Fermantasyon (Mayalama) işlemlerinde,
- Hidrometalurjide,
- Endüstriyel suların arıtımında,
- Demir-Çelik sanayinde,
- İnorganik kimyasal işlemlerde,
- Cevher hazırlamada,
- Petrolün rafinasyonunda,
- Flotasyonda,
- Sedimentasyonda,
- Tiknerlerde
- Filtrasyon v.b. gibi birçok alanda kullanılırlar ( Yesilkaya, 1989).

## 4. ELEKTROKİNETİK ÖZELLİKLER

### 4.1. Killerin Elektrokinetik Özellikleri

Kristal yapısında oluşan izomorf yer değiştirmeler nedeniyle killerin yüzeyleri negatif yüklüdür. Kenarlarındaki kırık bağlar nedeniyle de killerin kenarları pozitif yüklüdür. Bu yüzden kil mineralleri çözelti içerisinde kolloidal özellik gösterirler. Yüzey alanları kenarlara oranla daha büyük olduğundan net yükleri negatiftir. Killerin yüksek adsorpsiyon yeteneklerinden dolayı ortama ilave edilen yüzey aktif gibi yüklü parçacıklar, yani elektrolit, killerin elektrokinetik davranışlarını değiştirebilirler (İşçi, 2007).

### 4.2. Elektriksel Çift Tabaka

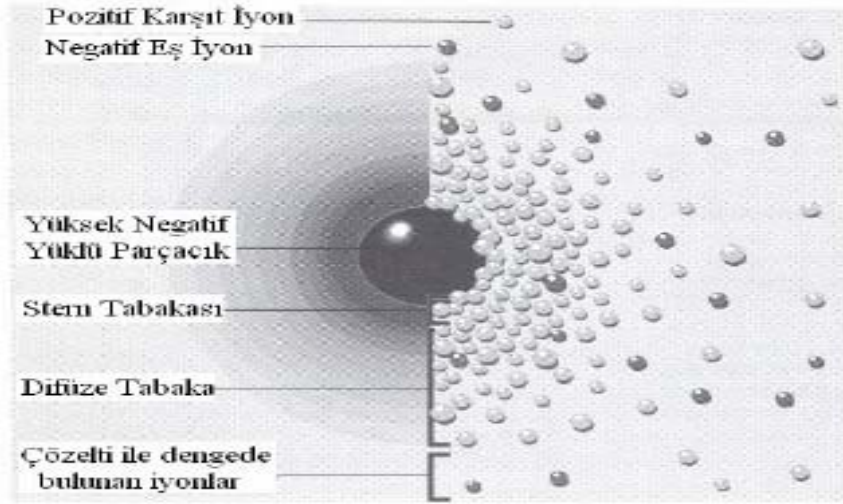
Kil mineralleri kırılıp öğütüldükten sonra su ile süspansiyon haline getirildiğinde su içerisine başka iyonlar bulunmasa bile, kilin yapısında bulunan  $Al^{+3}$ ,  $Fe^{+2}$  veya  $Mg^{+2}$  gibi bazı iyonların suya geçmesiyle ve suyu oluşturan  $H^{+}$  ve  $OH^{-}$  iyonlarından dolayı kil yüzeyi negatif veya pozitif bir elektrik yükü kazanır.

Mineral taneleri, su gibi polar bir çözücü ortam ile temas ettirildiğinde çözünme, iyonlaşma ve adsorbsiyon mekanizmalarından biri veya birkaçının etkisiyle yüzeylerinde yükler oluşur (Shaw 1970; Fuerstenau, et al. 1985).

Coulomb kanununa göre, mineral yüzeyi ile zıt işaretli iyonlar mineral yüzeyi tarafından çekilir. Böylelikle çözelti içerisinde olan iyonların bazılarının derişimi katı yüzeyinde artar ve bazılarının ki ise azalır. Bu zıt yüklü iyonlar yayılmış iyon bulutundaki kil minerallerinin çevresinde toplanırlar. Minerallerin

yüzeylerinin bu zıt yüklü iyonların yayılmış tabakası (diffused layer) ile kaplanması sonucu meydana gelen tabakaya “*elektriksel çift tabaka*” adı verilir(Hunter, 1981). Elektriksel çift tabaka bir yüzeyin yakınındaki elektriksel potansiyel değişimini açıklar ayrıca çözelti ile temasta olan kolloidal tanecikler ve diğer taneciklerin davranışı hakkında bir çok bilgi verir.

Yüzeyde oluşan yük, çevresindeki suyun yapısını ve ortamda bulunan iyonların dağılımı etkiler. Zıt yüklü iyonlar (counter-ions) yüzeye doğru çekilirken aynı yüklü iyonlar (co-ions) mineral yüzeyinden itilir (şekil 4.1). Mineral yüzeyinin yüklenme mekanizmasında etkin olan ve spesifik adsorbsiyonla stern tabakası içine girerek yüzey potansiyelini değiştirebilen iyonlara *potansiyeli belirleyen iyonlar* denir. Potansiyeli belirleyen iyonlar elektriksel çift tabakayı oluşturur.



Şekil 4.1. Tanecik etrafında yük yoğunluğu değişimi (elektriksel çift tabakayı temsili gösterimi: sol kısım parçacık çevresindeki yük yoğunluğu değişimini, sağ kısım ise yüklü parçacık çevresindeki pozitif negatif iyonların dağılımı gösterir).

Elektriksel çift tabaka teorisi dengeleyici ve eş iyonların dağılımını inceler. Ayrıca yüklü yüzeylerin üzerinde oluşan elektriksel potansiyelin büyüklüğünü belirler. Bu kolloidal sistemlerde flotasyon, flokülasyon, adsorbsiyon, stabilite, koagülasyon ve elektrokinetik özellikler gibi olayların anlaşılabilmesi için gerekli ilk adımdır (Atalay 1986).

Elektriksel çift tabakanın kalınlığı ve yapısı için birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır. Bunlardan en çok bilinen modeller;

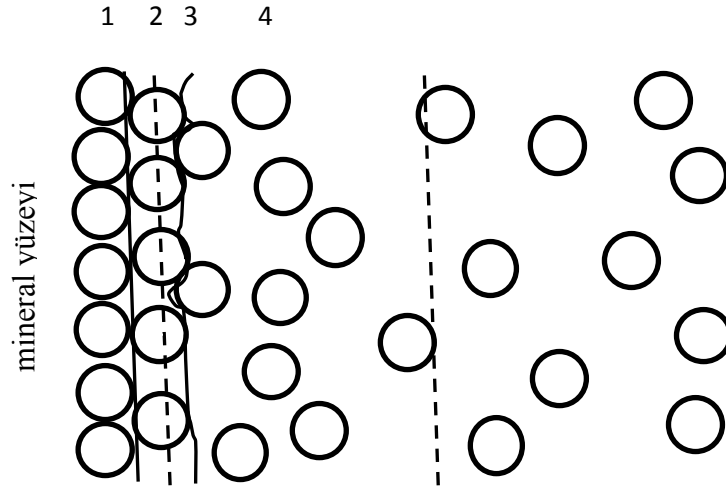
- a) Helmholtz (1879) elektriksel çift tabaka modeli
- b) Gouy (1910) – Chapman (1913) dağınık çift tabaka modeli
- c) Stern (1947) elektriksel çift tabaka modeli

Gouy-Chapman dağınık çift tabaka modelinde, yükler noktasal kabul edilmiş ve iyon çapının spesifik etkisi ihmal edilmiştir. Stern, Gouy-Chapman modelini modifiye etmiştir. Stern modeline göre, pozitif denge iyonlarının tane yüzeyine yaklaşması bu iyonların boyutlarıyla sınırlıdır (Van Olphen 1977, Polat 1999, Ersoy 2006). Stern'in önerdiği bu yeni elektriksel çift tabaka modeli iki katmandan oluşmaktadır(Leja 1983).

- a) Yüklü yüzeye yakın mesafede adsorbe olmuş ve kuvvetli bir şekilde yüzeyde tutulan zıt yüklü iyon tabakası.
- b) Gouy-Chapman' ın dağılmış iyonlar tabakası modelindeki gibi zıt iyonlardan oluşan dağılmış iyonlar tabakası.

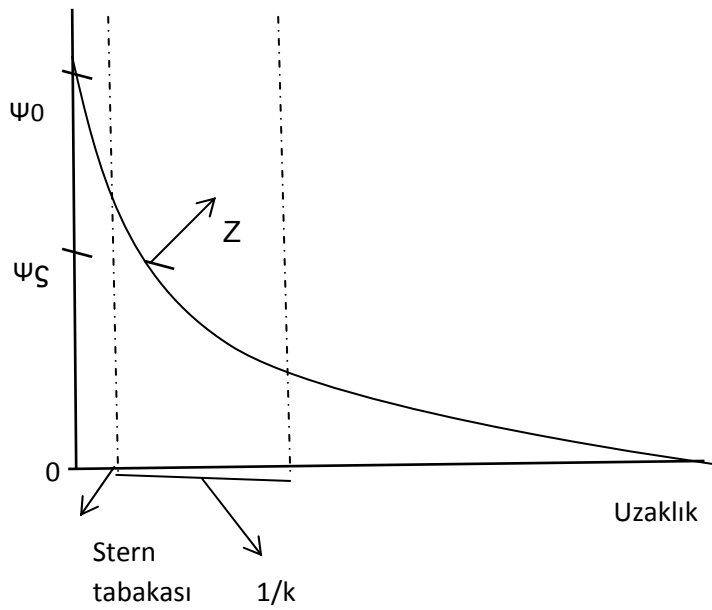
Tane yüzeyinden uzaklaştıkça Stern tabakası içindeki yüzey potansiyeli lineer olarak azalırken, Stern tabakasından sonraki difüze tabaka içerisinde potansiyel üstel olarak azalır (şekil 4.2).

Çözeltiye elektrolit ilavesiyle yayılmış (Diffused) çift tabaka sıkıştırılır ve pozitif denge iyonları difüze tabakadan Stern tabakaya doğru kayar. Böylece Stern potansiyeli düşer (Van Olphen 1977).



(a)

1. Yüzey yükü, 2. Stern tabakası 3. Kayma yüzeyi 4. Yayılmış iyonlar tabakası



(b)

$\Psi_{\zeta}$  – Stern potansiyeli;  $\Psi_0$  – Yüzey potansiyeli;  $\zeta$  – Zeta potansiyeli;  $1/k$  – Elektriksel çift tabaka kalınlığı

Şekil 4.2. Stern Elektriksel Çift Tabaka Modeli

- Yüzeydeki elektrik yükü ve dağılmış denge iyonları
- Yüzeyden uzaklığa göre potansiyelin değişimi



Elektriksel çift tabakanın iç kısmını oluşturan yeğlenerek yüzeye soğrulmuş iyonların ağırlık merkezinden geçen hayali düzleme *Stern Düzlemi* adı verilir.

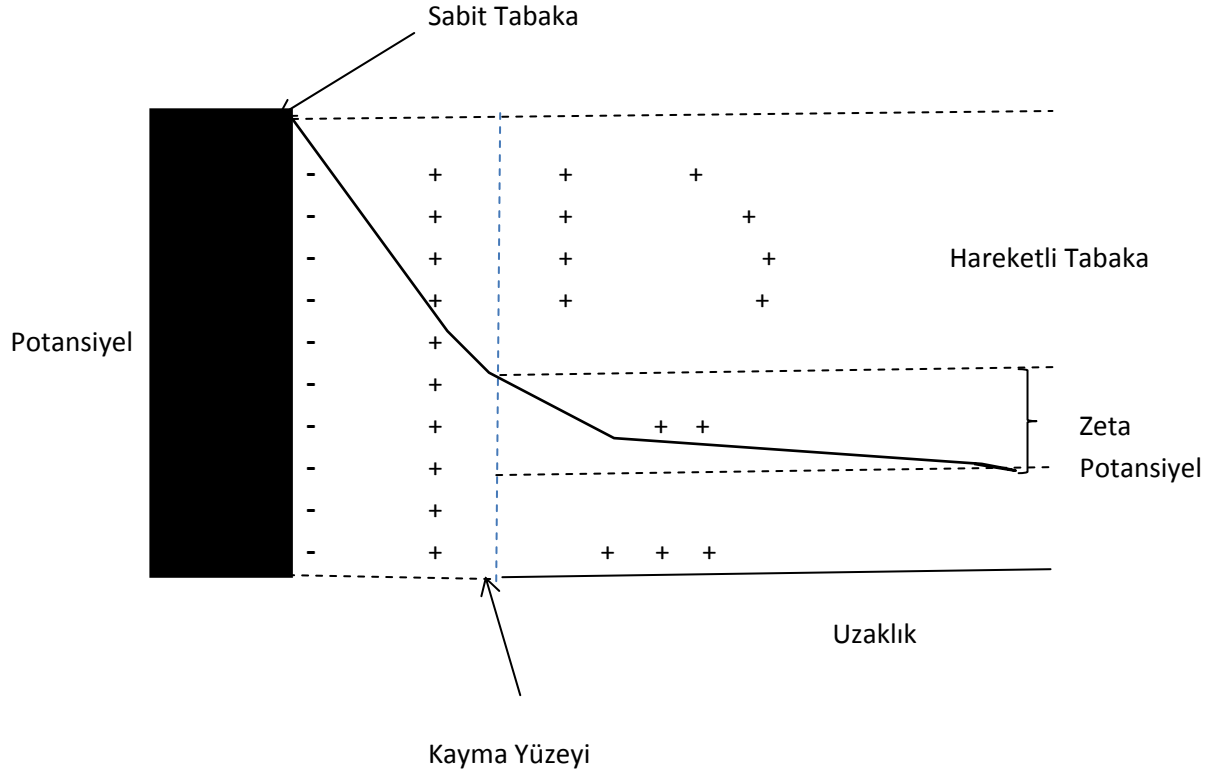
İyonlar nasıl bir miktar suyu yüzeylerine bağlayarak hidrasyona uğruyorlarsa katı da bir miktar suyu yüzeyine bağlayarak *Kayma Yüzeyini* oluşturur. Bu yüzey Stern yüzeyine çok yakındır ve de sabit değildir. Yüzey potansiyeli, Stern tabakasına kadar lineer olarak Stern potansiyeli düşer ve daha sonra azalan konsantrasyonla birlikte potansiyel de sifira kadar azalır.

#### 4.3. Zeta Potansiyel (Elektrokinetik Potansiyel), Zeta Potansiyel Ölçüm Yöntemleri ve Sıfır Yük Noktası Tayini

Zeta potansiyel, herhangi bir sıvı içerisinde bulunan bir mineral tanesinin en temel özelliklerinden birisidir. Bu özellik tanecikler arasındaki itme kuvvetlerinin gücünü belirler. Zeta potansiyel bir taneciğin elektriksel çift tabakasından birini oluşturan difüze tabaka içerisinde bulunan kayma düzlemi üzerindeki ölçülebilen yüzey potansiyelidir. Özellikle kolloidal sistemlerde, flokülasyon, koagülasyon, flotasyonda reaktiflerin adsorbsiyonu ve hava kabarcıklarının mineral tanelerine yapışması gibi olaylarının açıklanmasında zeta potansiyel korelasyonları her zaman yapılmaktadır (Fuerstenau 1985, Shaw 1970).

Stern tabakada ki potansiyeli ( $\Psi_{\zeta}$ ) ve yüzey potansiyeli ( $\Psi_0$ )' ni belirlemek için doğrudan deneysel bir yöntem yoktur ve ancak ölçülebilen yüzey potansiyeli olarak bilinen zeta potansiyeli belirlenebilmektedir.

Zeta potansiyeli ( $\zeta$ ) Stern potansiyeline ( $\Psi_{\zeta}$ ) oldukça yakındır ve tanenin yüzey potansiyelinden ( $\Psi_0$ ) oldukça düşüktür. Bir süspansiyondaki partiküller, yüzey yüklerinin büyüklüğüne göre birbirleriyle etkileşirler (Çelik ve Ersoy 2004, Ersoy 2006). Süspansiyondaki bir katı partikülün zeta potansiyelini arttırmak veya azaltmak, süspansiyon pH' sının, ortamın iyonik şiddetinin kullanılan dispersant tipinin ve miktarının değiştirilmesiyle mümkün olabilmektedir (Vane et al. 1997).



Şekil 4.3. Zeta Potansiyelinin şematik gösterimi

Parçacıkların dağıtıldığı çözeltiliye bir potansiyel uygulandığında, parçacıklar sabit tabakaları ve hareketli çift tabakalarının bir kısmı ile kendi yüklerine zıt olan elektrot tarafından çekilirler. Hareketli çift tabakanın kalan kısmının oluşturduğu yüzeyin potansiyeli *Zeta Potansiyeli* olarak tanımlanır. Yüklü kolloid tanecikler arasındaki itme veya çekme değerinin bir ölçüsüdür. Kolloidal parçacığı çevreleyen elektriksel çift tabaka ile sıvı ortam arasındaki potansiyel parçacığın zeta potansiyel değeridir. Başka bir ifadeyle, zeta potansiyel parçacık ile birlikte hareket eden sıvı ve esas sıvı ortam arasındaki kayma düzlemi potansiyelidir (şekil 4.3).

Mineral taneciklerinin elektrokinetik potansiyelinin ölçülmesinde en çok kullanılan yöntem elektroforez yöntemidir. Bu yöntemde mineral süspansiyonu bir

elektroliz cihazında elektrolit olarak kullanılır. Cihaza elektrik akımı verildiğinde süspansiyondaki taneler yüklerine göre çözelti içindeki elektrik alanında hareket ederler. Hareketin hızı ve yönünden yararlanılarak, elektrokinetik potansiyeli hesaplamak ve yüzey elektrik yükünün işaretini belirlemek mümkündür. Mineral tanelerinin elektroforetik hareketliliği makro elektroforez veya mikro elektroforez adı verilen iki yöntemden birisi ile bulunabilir. Makro elektroforetik yöntemde cihazın U şeklindeki tüpünün alt kısmına süspansiyon konur, üstü saf bir sıvı ile doldurulur. Bu sıvı içine platin elektrot daldırılır ve elektrotlara potansiyel farkı uygulandığı zaman, sıvı-süspansiyon sınırlarının hareket ettiği görülür. Hareketin hızından yararlanılarak elektrokinetik potansiyel hesaplanır. Mikroelektroforetik yöntemde, bir mikroskobun görüş alanına yerleştirilmiş ince bir tüp içine süspansiyon konur. Tüp tersinir elektrotlar içerir. Elektrotlara bir potansiyel uygulandığı zaman süspansiyon içindeki parçacıklar hareket eder bu hareketin hızından yararlanılarak elektrokinetik potansiyel hesaplanır. (Goretti, 1978).

## 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 5.1. Malzeme

#### 5.1.1. Kil numunesi

Bu çalışmada Eskişehir Bozüyük Bölgesi Eczacıbaşı-Esan fabrikasının kil-kum zenginleştirme tesisinde ikinci kademe siklon üst akımından alınan % 15 katı oranındaki kil numunesi kullanılmıştır. Tesisin akım şeması ek 1 de verilmektedir.

Numune özellikleri aşağıdaki çizelge 5.1. de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Deneylede kullanılan kil numunesinin özellikleri

Katı oranı (%)	pH	İletkenlik ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Sertlik* (mg/L $\text{CaCO}_3$ )
15	8,22	2460	87,22
5	8,37	1206	58,74
3	8,38	979	53,4

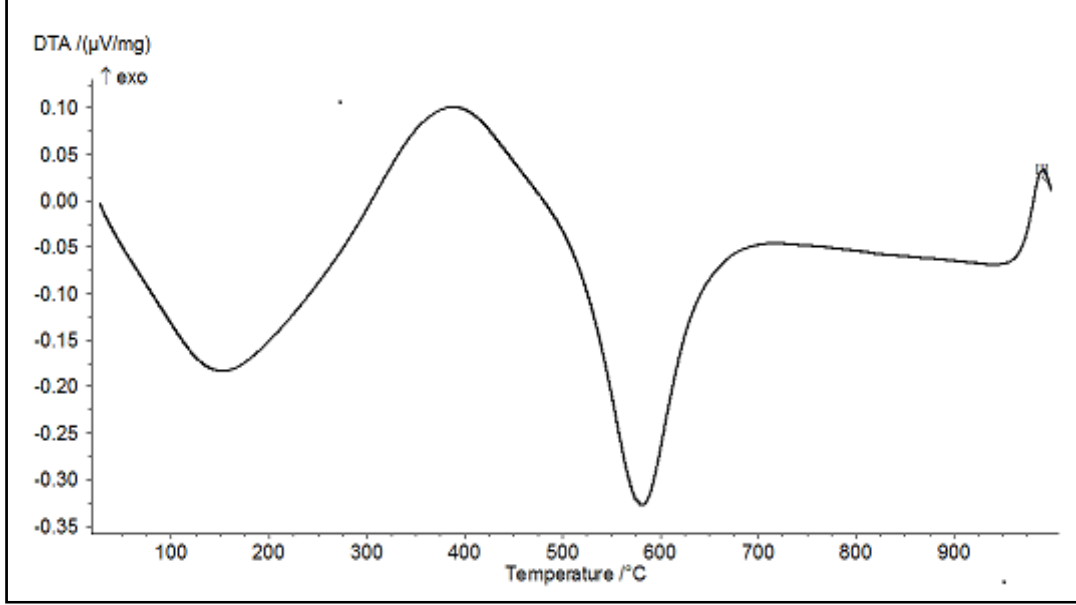
\* Numunenin sertlik derecesi

Kil numunesinin kimyasal analizleri çizelge 5.2. de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Kil numunesinin kimyasal analizi

$\text{SiO}_2$ (%)	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%)	$\text{TiO}_2$ (%)	$\text{CaO}$ (%)	$\text{MgO}$ (%)	$\text{Na}_2\text{O}$ (%)	$\text{K}_2\text{O}$ (%)	LOI (%)
57,50	28,00	1,60	1,20	0,20	0,40	0,20	1,50	10,50

Kil numunesinin diferansiyel termik analiz (DTA) ile faz dönüşümleri (şekil 5.1).



Şekil 5.1. Kil numunesinin DTA ile faz dönüşümü

### 5.1.2. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Polimerler

Deneysel çalışmalarda kullanılan polimerler ECS Kimya AŞ.' den temin edilmiş olup bunların özellikleri çizelge 5.3. de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan flokülantlar ve özellikleri

Tipi	Flokülant Kodu	Firma	Mol Ağırlığı	Fiziksel Form
Anyonik	Enfloc 350 A		Yüksek	Toz (Kırık beyaz)
Anyonik	Enfloc 320 A		Orta	Toz (Kırık beyaz)
Anyonik	Enfloc 315 A		Düşük	Toz (Kırık beyaz)
Katyonik	Enfloc 440 C		Yüksek	Toz (Kırık beyaz)
Katyonik	Enfloc 420 C		Orta	Toz (Kırık beyaz)
Non-İyonik	Enfloc 280 N		Yüksek	Toz (Kırık beyaz)

### 5.1.3. Deneylerde kullanılan çeşme suyu ve saf suyun özellikleri

Polimerlerle çözeltilerin hazırlanmasında saf su, deneysel çalışmalarda ise çeşme suyu kullanılmıştır. Kullanılan saf suyun ve çeşme suyunun özellikleri Çizelge5.4. de verilmiştir.

Deneylerde kullanılan çeşme suyu ve flokülant hazırlamada kullanılan saf suyun sertliği indikatör ve titrasyon solüsyon kiti ile belirlenmiştir (şekil 5.2).



Şekil 5.2. Su sertliği ölçüm kiti

Çizelge 5.4. Kullanılan saf suyun ve çeşme suyunun özellikleri

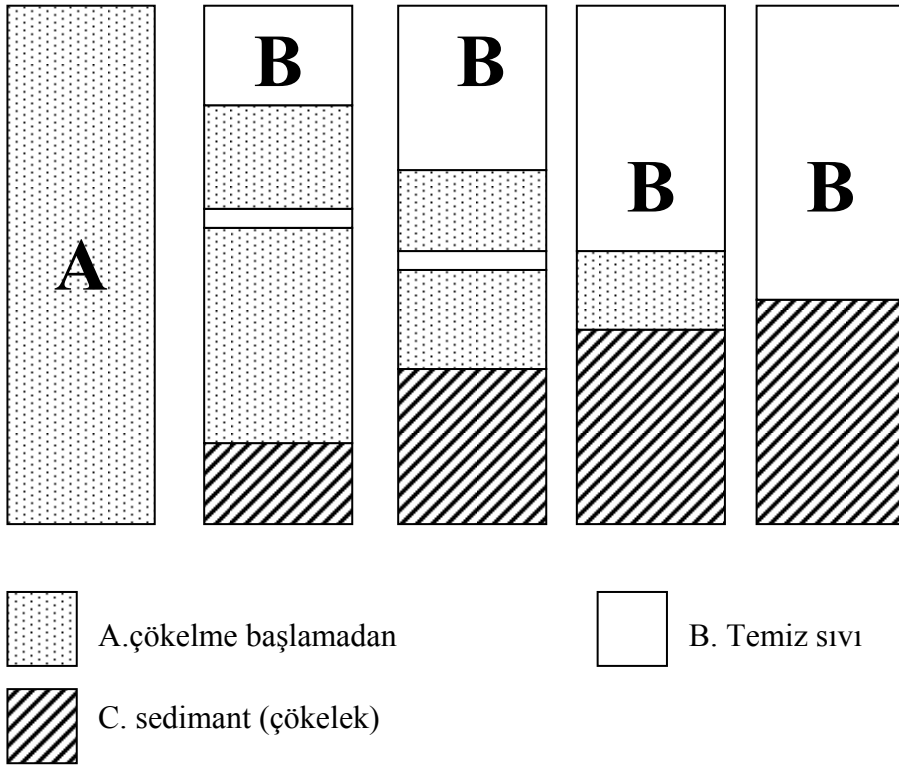
	<b>Çeşme suyu</b>	<b>Saf su</b>
pH	7.8	6.1
Bulanıklık (NTU)	0.38	0.14
İletkenlik ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	709	34
Çözünmüş oksijen (mg/L)	10.50	4.95
Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	17.9	18.4
Su sertliği (mg/L $\text{CaCO}_3$ )	300	-

## 5.2. Metot

### 5.2.1. Sedimentasyon Deneyleri

Sedimentasyon yöntemi, durgun bir akışkan içerisinde bulunan katı maddelerin yerçekimi kuvveti veya merkezkaç kuvveti ile çöktürülerek sudan arındırılmasıdır.

Sedimentasyon işleminin verimliliğini arttırmak için çoğu kez suya katkı maddeleri ilave edilir. Bu durumda çöktürme işlemi, koagülasyon-flokülasyon gibi isimler alır (Yesilkaya, 1989).



Şekil 5.3. Sedimentasyon olayının şematik gösterimi

Çöktürme işleminin amacı, katı parçacıklardan arındırılmış temiz bir su ile kolay işlenebilecek veya taşınıp depolanabilecek pekişmiş bir çamur elde etmektir. Süspansiyonda ilk hızlanma periyodundan sonra, alt kısımda çökelme olayı başlar. Çökelen tabakanın üzerinde ise katı oranı yavaş olarak artan bir tabaka ve onun üzerinde de katı oranı azalan bir tabaka yer alır. En üstte ise temiz bir sıvı zonu

oluşmaya baslar. Temiz sıvı ile çökelek arasındaki uzaklık, kritik çökme noktasının yavaşlama derecesini azaltır. Ayrıca çöktürme işleminin sonuna doğru parçaların yerini alan sıvının akış hızı azalır (Cosanay, 1989).

Sedimentasyon olayında çökelmenin meydana gelişi şematik olarak şekil 5.3.'de görülmektedir.

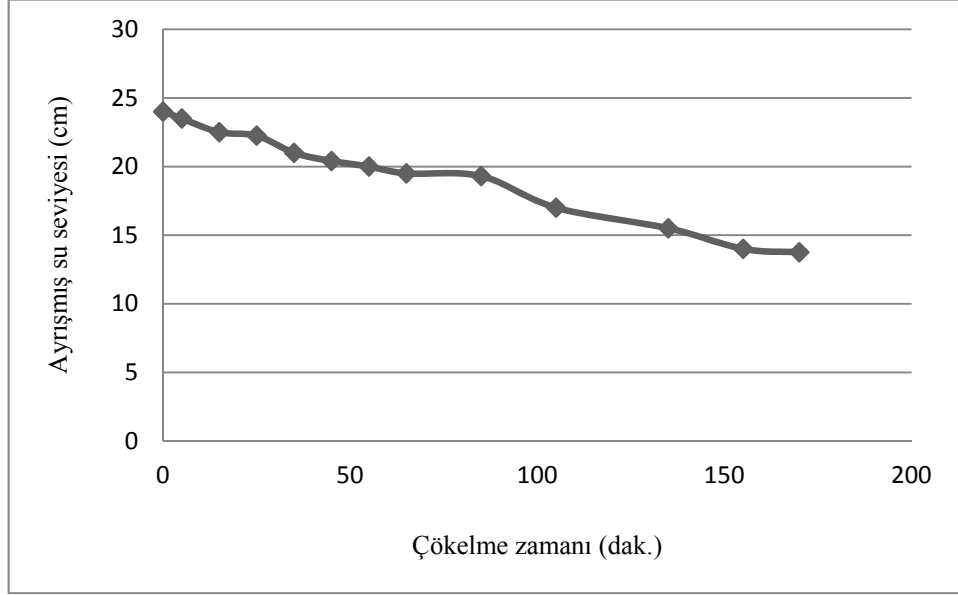
Sedimentasyon deneyleri 500 ml lik cam mezürde üç ayrı katı oranında yapılmıştır. İlkini katı oranı % 15, ikincisinin % 5 ve üçüncüsünün % 3 olarak hazırlanmıştır. % 15 ve % 5 katı oranında yapılan sedimentasyon deneylerinde su seviyesinde ayrışma görülmemiştir (çizelge 5.5).

Çizelge 5.5. Sedimentasyon deneyinde meydana gelen çökeltme miktarları

Çökeltme zamanı (dakika)	Ayrışmış su seviyesi (cm) % 3
0	24,00
5	23,50
15	22,50
25	22,25
35	21,00
45	20,40
55	20,00
65	19,50
85	19,30
105	17,00
135	15,50
155	14,00
170	13,75

% 3 katı oranı için, 24 saat sonra ölçülen ara yüzey yüksekliği 8,7 cm, NTU ise 19,20 olarak ölçülmüştür.





Şekil 5.4. Sedimentasyon deneyi ile meydana gelen çökelme eğrisi

### 5.2.2. Piknometre yöntemi ile özgül ağırlığının saptanması

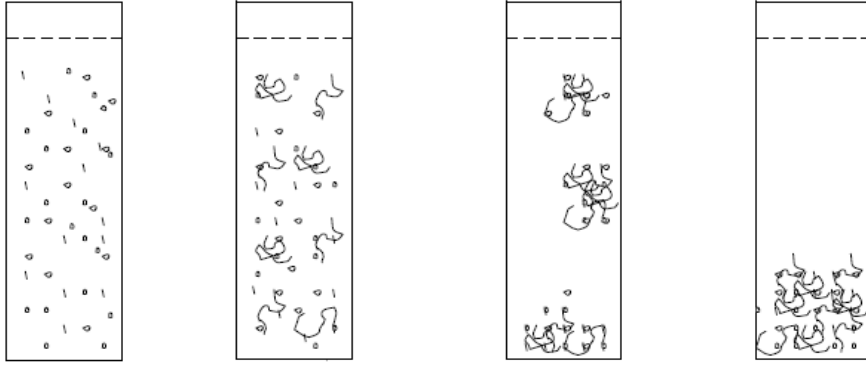
Piknometre yöntemi katıların, belli bir hacimdeki katı tanelerin ağırlığının aynı hacimde ve + 4<sup>0</sup>C deki saf suyun ağırlığına oranıdır ve birimsizdir. Özgül ağırlık, taneli ve pekişmiş malzemelerin temel mühendislik özelliklerinden birisidir. Topraklarda özgül ağırlık değeri genel olarak 2,6 – 2,8 arasında değişmektedir. Kil numunesinin piknometre yöntemi ile özgül ağırlığının hesaplanmasında 25 ml lik cam piknometre, ±5<sup>0</sup>C ısı kapasiteli fırın, 0,1 gr duyarlılıkta terazi, desikatör, havan ve tokmak malzemeleri kullanılmıştır.

Kil numunesinin özgül ağırlığı 2,59 gr olarak tespit edilmiştir.

### 5.2.3. Flokülasyon Deneyleri

Katı oranı yüksek pülplerde çökme yavaş olmaktadır. Yani çökme zamanı daha fazladır bunun nedeni de katı parçacıklarının birbirlerini oldukça daha fazla etkilemeleridir (şekil 5.5).

Ortama optimum miktarda flokülant katıldığında, salkımlaşma olayı sonucu çökme hızlanmaktadır. Flokülant miktarı daha da arttırılırsa partiküllerin (parçacıkların) kısa sürede birleşerek çöktükleri gözlenir ( Yesilkaya, 1989).



Şekil 5.5. Yüksek katı konsantrasyonlu pülplerde flokülasyon oluşum şekli

Bu çalışmada kullanılan pülpün katı oranı yüksek olduğundan uygun flokülantlar denenerek belirlenmiştir. Flokülasyon deneylerinde anyonik, katyonik ve non-iyonik flokülantlar denenmiş olup bu flokülantlar % 0,04 derişimle hazırlanmıştır.

Hazırlama işleminin için, 0,1 gr flokülant hassas terazide tartılarak saf su içerisinde 1,5 saat manyetik karıştırıcı yardımıyla oda sıcaklığında karıştırılarak çözdürülmüş ve saf su ile 250 ml ye tamamlanmıştır. Flokülasyon deneyleri, aynı anda 6 deney yapılabilen jar test (Velp Scientifica FC6S) cihazında yapılmıştır (şekil 5.6). Cihazın karıştırma hızı (0-300 devir/dak.) ve süresi ayarlanabilen altı karıştırma pervanesinden oluşmaktadır.



Şekil 5.6. Jar test cihazı

Flokülasyon deneyleri, 500 ml'lik altı adet behere konulması ve jar test düzeneğine yerleştirilmesini takiben pH ayarlaması ve flokülant ilavesinin yapılması ile yürütülmüştür. % 3 ve %5 katı oranında 200 devir/dk da 3 dk karıştırma ve daha sonra da çöktürme (5 dk) aşamalarından oluşan deney sonunda her bir beherdeki üstte kalan temiz suyun kalan bulanıklık değerleri ölçülmüştür.

Her flokülant için en uygun kullanım miktarının tespiti amaçlandığından çeşitli miktarlardaki flokülant çözeltileri kil numunesi içerisine dozajlanıp bulanıklık ölçümü yapılmıştır. Bulanıklık ölçümleri ise birimi NTU (Nepheleometric Turbidity Unit) olan türbidimetre ile tespit edilmiştir.

#### 5.2.4. Bulanıklık ve pH ölçümü

Bulanıklık, askıda katı madde içeren suların ışık geçirgenliğinin bir ölçüsüdür ve su kalitesi belirleme yöntemlerinden biridir. Suyun bulanık olmasına içerdiği kolloid ve askıdaki katı maddeler miktarına bağlıdır. Genel olarak askıda katı madde miktarının artması ile ışık geçirgenliği azalacağından bulanıklık değerinin arttığı söylenebilir. Bulanıklık ölçümleri HF Scientific Türbidimetre marka cihaz ile yapılmış olup bulanıklık birimi NTU (Nepheleometric Turbidity Unit) cinsindedir. Türbidimetrenin ölçüm aralığı 0-1000 NTU'dur (Şekil 5.7).



Şekil 5.7. . Bulanıklık ölçümleri HF Scientific Türbidimetre Cihazı

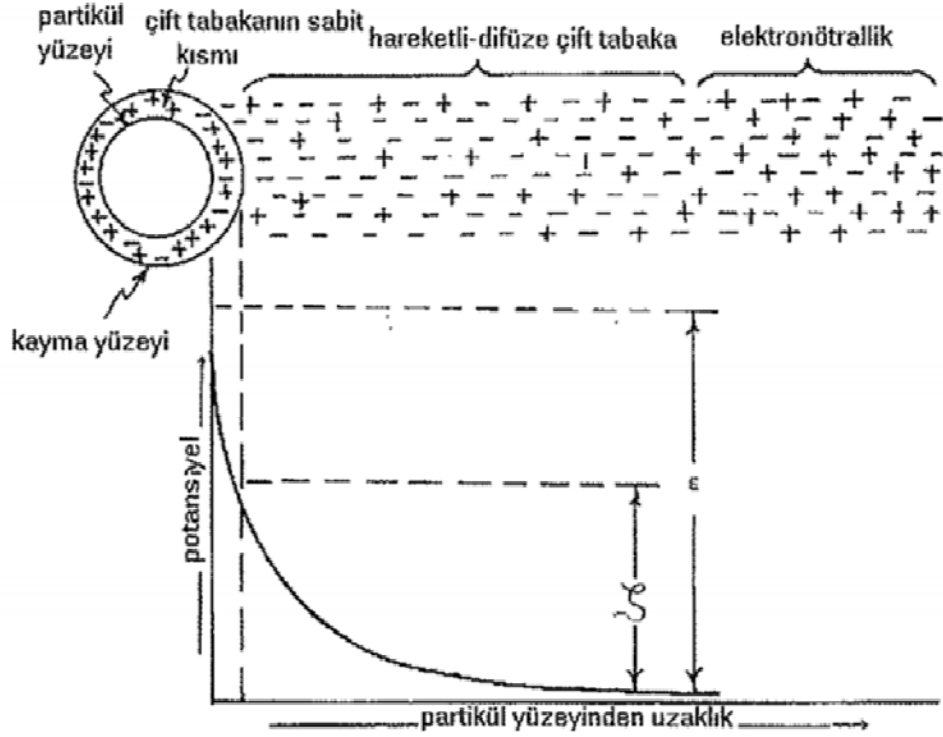
pH, iletkenlik, çözülmüş oksijen ve sıcaklık ölçümleri, masa tipi multimetre cihazı (Orion 5 Star) ile ölçülmüştür (Şekil 5.8).



Şekil 5.8. pH, iletkenlik, çözülmüş oksijen ve sıcaklık ölçümleri, masa tipi multimetre cihazı (Orion 5 Star)

#### 5.2.5. Zeta potansiyelleri ölçümü

Zeta potansiyel, yüklü kolloid tanecikler arasındaki itme veya çekme değerinin bir ölçüsüdür. Kolloidal parçacığı çevreleyen elektriksel çift tabaka ile sıvı ortam arasındaki potansiyel parçacığın zeta potansiyel değeridir. Başka bir ifadeyle, zeta potansiyel parçacık ile birlikte hareket eden sıvı ve esas sıvı ortam arasındaki kayma düzlemi potansiyelidir (şekil 5.9).



Şekil 5.9. Zetapotansiyelinin şematik gösterimi (Martin, 1993)

Kil numunesinin elektrokinetik ölçümleri için stok çözeltilerden 1 ml alınarak, NaOH ve HCl ile pH ayarlaması yapılmıştır. Bu kil tanelerinin hareket hızları değişik pH değerlerinde ölçülerek zeta potansiyelleri hesaplanmıştır. Zeta potansiyel ölçümleri Zeta-meter inc cihazında yapılmıştır (şekil 5.10).



Şekil 5.10. Zeta potansiyel ölçüm cihazı

## 6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmalar, flokülasyon çalışması ve kil minerallerinin elektrokinetik özelliklerinin belirlenmesi olarak iki bölüm altında değerlendirilmiştir.

### 6.1. Flokülasyon çalışmaları

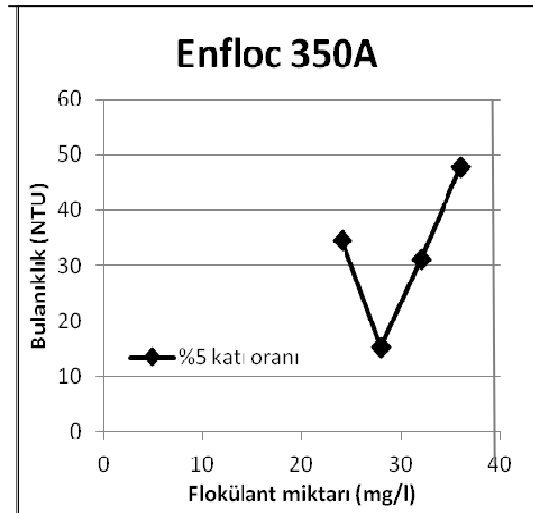
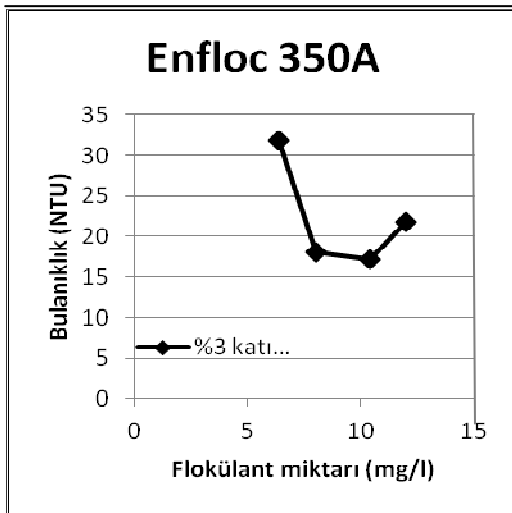
Kil minerallerinin flokülasyon özelliklerinin belirlenmesi amacıyla flokülant tipinin, dozajının, süspansiyon pH' sının, bulanıklık ve çökme üzerine olan etkisi araştırılmıştır.

#### 6.1.1. Flokülant tipinin flokülasyona etkisi

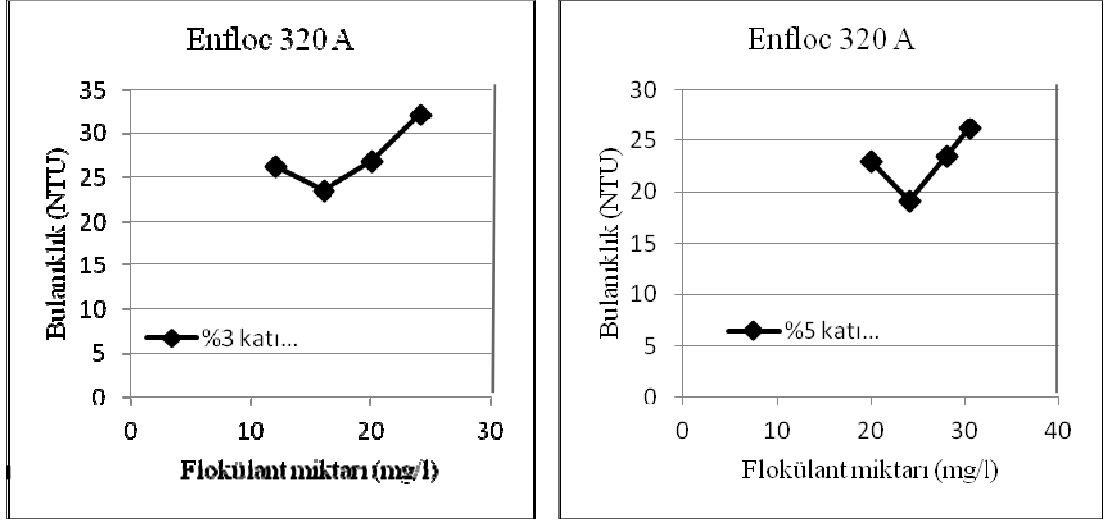
Bu çalışmada flokülasyon da flokülant tipinin etkisini görmek amacıyla anyonik (350A, 320A ve 315A), katyonik (440C, 420C), ve noniyonik (280N) flokülant varlığında bir dizi flokülasyon deneyleri yapılmıştır.

##### 6.1.1.1. Anyonik flokülantlarla yapılan flokülasyon deneyleri

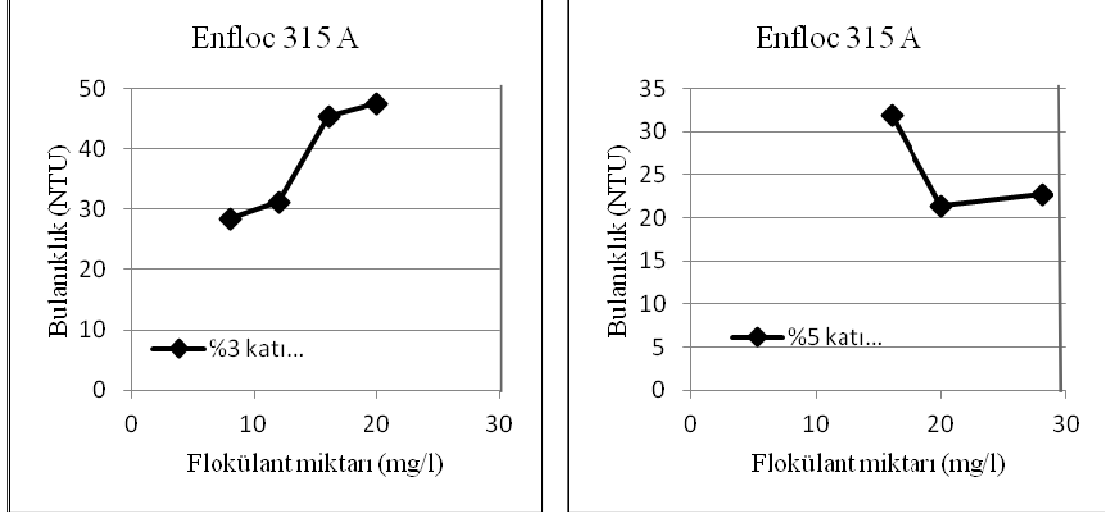
Üç farklı anyonik flokülant ile kil numunesinin doğal pH değerlerinde üç farklı katı oranına ( %3, %5 ve numunenin orijinal katı oranı olan %15) flokülasyon deneyleri yapılmış, flokülant miktarının bulanıklığa ve çökme hızına etkisi incelenmiştir.



Şekil 6.1. Yüksek molekül ağırlıklı anyonik flokülant miktarının bulanıklığa etkisi



Şekil 6.2. Orta molekül ağırlıklı anyonik flokülant miktarının bulanıklığa etkisi



Şekil 6.3. Düşük molekül ağırlıklı anyonik flokülant miktarının bulanıklığa etkisi

Deneyler sonunda bulunan sonuçlar ek açıklamalar bölümünde verilmiştir. Her bir anyonik flokülant için flokülant dozajının bulanıklığa ve çökelme hızına etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar şekil 6.1, 6.2 ve 6.3' de verilmiştir.

Anyonik flokülantlarla yapılan jar testlerinde tüm flokülantların optimum dozajında bulanıklık 15 NTU' nun altında % 5 katı oranında düşmüş fakat flokülant

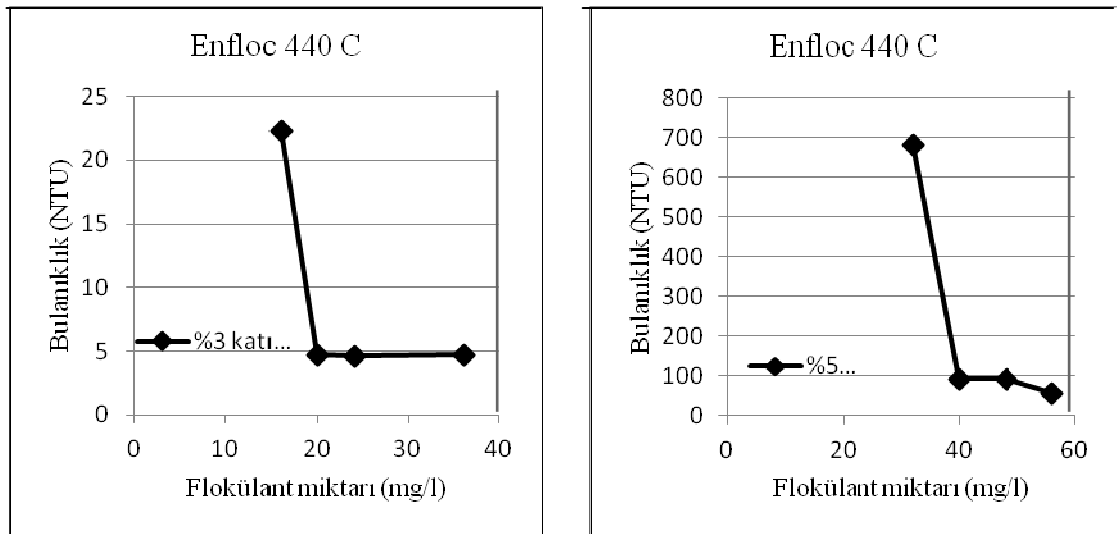
dozajının daha az kullanımı % 3 katı oranında tespit edilmiş bulanıklık 17 NTU bulunmuştur.

Anyonik flokülantlarla aynı yüzey (negatif) yüküne sahip kil minerallerinin flokülasyonunda polimer köprü mekanizması etkilidir. Bu mekanizmada polimer molekülü sahip olduğu uzun karbon zinciri sayesinde birden çok tane yüzeyine adsorplanarak onları bir araya getirir ve flokları oluşturur.

Anyonik flokülantlar ile polimer köprü mekanizması sonucu oluşturulan flokların ve bulanıklık değerlerinin katyonik ve non iyonik flokülantların oluşturduğu floklara göre daha iyi sonuç vermiştir.

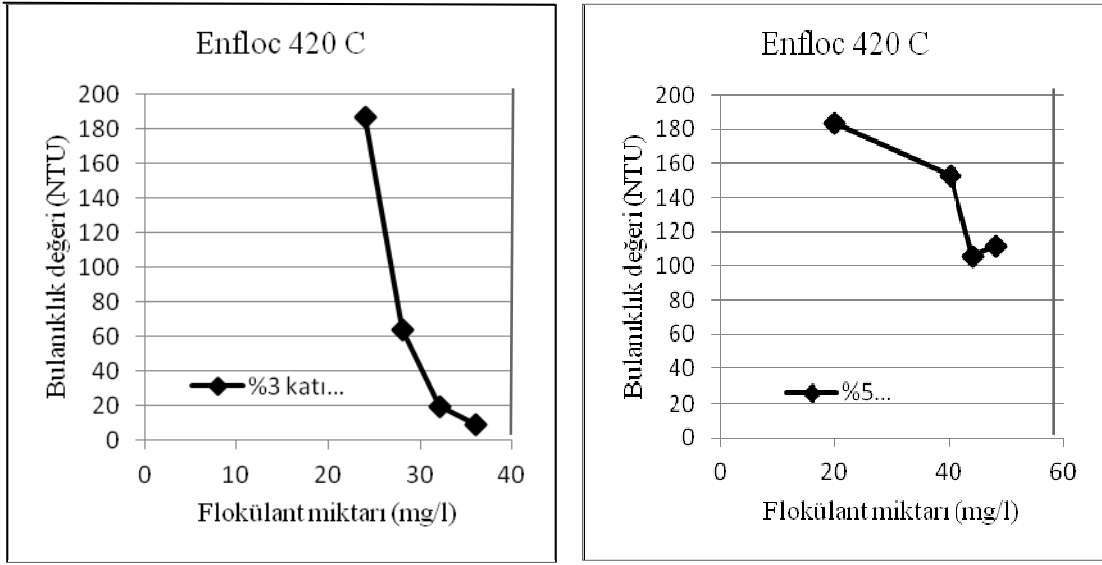
#### 6.1.1.2. Katyonik flokülantlarla yapılan flokülasyon deneyleri

Katyonik polimerler ile flokülasyonun daha çok elektrostatik yük yamama yöntemiyle gerçekleştiğini söylemek mümkündür. Süspansiyondaki negatif yüzey yüküne sahip taneler ile ona zıt yüklü katyonik polimer molekülleri arasındaki elektrostatik çekim kuvveti sonucunda tane yüzeyine flokülant adsorbsiyonu gerçekleşmektedir. Bu mekanizmanın polimer köprü teşekkülü mekanizmasına göre flokülasyon üzerindeki etkisi daha azdır ( Alptekin, 2006; İpekoğlu, 1997).



Şekil 6.4. Yüksek katyonik flokülant tipinin bulanıklık ölçümleri





Şekil 6.5. Orta katyonik flokülant tipinin bulanıklık ölçümleri

İki farklı katyonik flokülant ile yapılan doğal pH' da, % 3 ve % 5 katı oranına uygulanan flokülasyon deneyleri için flokülant miktarının kalan bulanıklığa ve çökeltme hızına etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar şekil 6.4, 6.5' de deneyler sırasında bulunan sayısal değerler ek açıklamalar bölümünde verilmiştir.

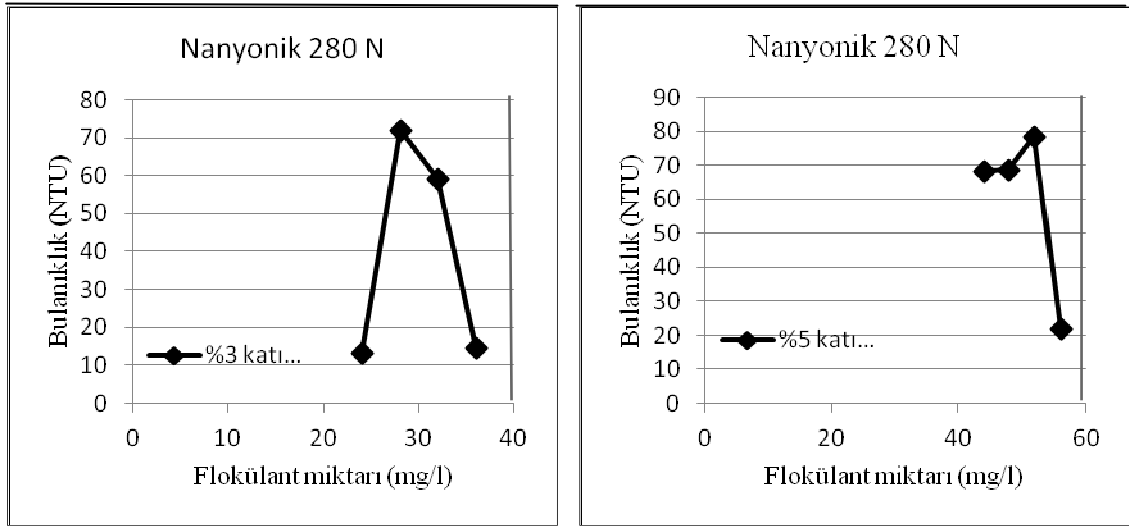
Görüldüğü üzere yüksek molekül ağırlıklı katyonik flokülant tipi % 3 ve % 5 katı oranlarına uygulanmış doğal pH' da en iyi sonucu % 3 katı oranında tespit edilmiş, dozaj miktarı arttıkça bulanıklığı azalmıştır. % 5 de daha fazla miktarda flokülant kullanılmış olup değerine göre iyi bir bulanıklık değeri görülmemiştir.

Orta molekül ağırlıklı katyonik flokülant tipi uygulandığında yine % 3 katı oranına sahip numunenin bulanıklığı azalmıştır.

Şekil 6.4' de katyonik flokülant dozajı arttıkça çökeltme hızının da arttığı görülmektedir. Bununla birlikte tanelerin çökeltme hızı 28 mg/l flokülant dozajına kadar hızlı yükselmekte ve bu dozajdan sonra çökeltme hızı değerlerinde ki artış daha az olmaktadır.

### 6.1.1.3. Non iyonik flokülantlarla yapılan flokülasyon deneyler

Non iyonik olan (280N) flokülant ile doğal pH da flokülasyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneyde flokülant miktarının kalan bulanıklığa etkisi incelenmiştir. Şekil 6.6' da görüldüğü gibi %3 ve %5 katı oranındaki hazırlanan numunelerde flokülant dozajı arttıkça bulanıklık değeri düşmüş, belli bir dozajdan sonra tekrar yükselme görülmüştür. Anyonik ve katyonik flokülantlarda olduğu gibi % 3 katı oranında daha az flokülant miktarıyla bulanıklığı azaldığı irdelenmiştir.



Şekil 6.6. Non iyonik flokülant tipinin bulanıklık ölçümleri

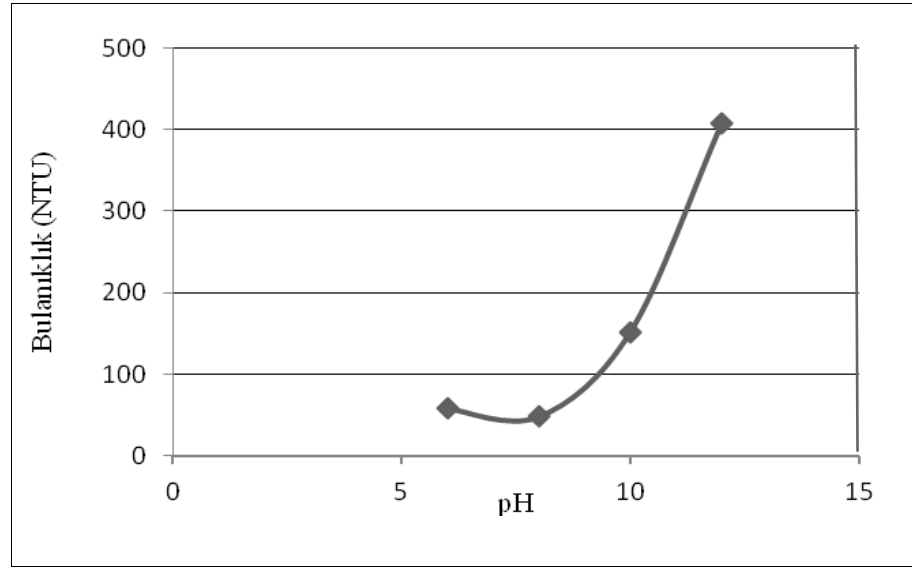
### 6.1.2. pH' ın flokülasyona etkisi

Bu çalışmada kil numunelerinin flokülasyonunun flokülant tipine etkisini incelerken %3, %5 katı oranlarında doğal pH' lar da çalışıldığını flokülasyon deneyleri kısmında bahsetmiştik.

pH' ın kil minerallerinin flokülasyonuna etkisini incelemek için testler yapılmıştır. En iyi flokülasyon deneyi %3 katı oranında başarılı olduğu tespit edilmiş; en iyi sonuç veren flokülant tipinde yüksek molekül ağırlıklı anyonik flokülant olduğu gözlenmiştir.

pH' ın kil minerallerinin flokülasyonuna etkisini incelemek için belirlenen flokülant tipi ve dozajı ile pH 6, 8, 10 ve 12 de etkisi incelenmiş ve kalan bulanıklığa etkileri araştırılmıştır (şekil 6.7).

Doğal pH da 10,4 mg/l dozajlanarak yapılan yüksek molekül ağırlıklı anyonik flokülantın bulanıklığa etkisi 17,2 (NTU) iken pH 6, 8, 10 ve 12 de iyi bir sonuç vermemiştir.



Şekil 6.7. Sabit flokülant ( yüksek molekül ağırlıklı anyonik ) dozajında pH' nın kalan bulanıklığa etkisi (Flokülant miktarı 10,4 mg/L, Çöktürme süresi 10 dk)

Anyonik flokülant pH' nın artmasıyla çökelme hızı azalmıştır. En iyi sonuç doğal pH' sına yakın olan pH 8'de tespit edilmiştir. 10,4 mg/L sabit flokülant dozajında pH' ya bağlı bulanıklık eğrilerinde (Sekil 6.7) en az bulanıklık sonuçları hafif bazik pH' larda (pH 8) elde edilmektedir. pH arttıkça ve azaldıkça bulanıklığın da arttığı görülmektedir. En az bulanıklık sonuçlarının elde edildiği pH olan pH 8'da en iyi bulanıklık sonucunu elde edilmiştir. Bir süspansiyonda bulanıklık yetersiz destabilizasyondan kaynaklanır (Hogg 2000). pH degeri arttıkça taneler birbirini daha çok iterek daha stabil hale gelirler stabil hale gelen bir süspansiyonda da askıda katı tanelerin çökmesi zorlaşarak bulanıklığı artırır.

Çok yüksek mol ağırlıklı anyonik polimerlerle yine negatif yüzey yüküne sahip kil minerallerinde çoğu koloidal sistemlerde olduğu gibi polimer köprü teşekkülü mekanizması etkindir. Polimer köprü teşekkülü mekanizmasının en tipik özelliği polimer ve koloidal tanelerin aynı yüzey yüküne sahip olsa dahi flokülasyonun oluşması büyük boyutlu flokların yüksek çökelme hızına sahip olmasıdır ki kil mineralleri için bu yüksek çökelme hızı gözlemlenmiştir.

Polimer köprü teşekkülünün bu özelliği birçok referans makalede de ifade edilmiştir (Hoog 2000, Gregory 1989).

## 6.2. Elektrokinetik özelliklerinin tespiti

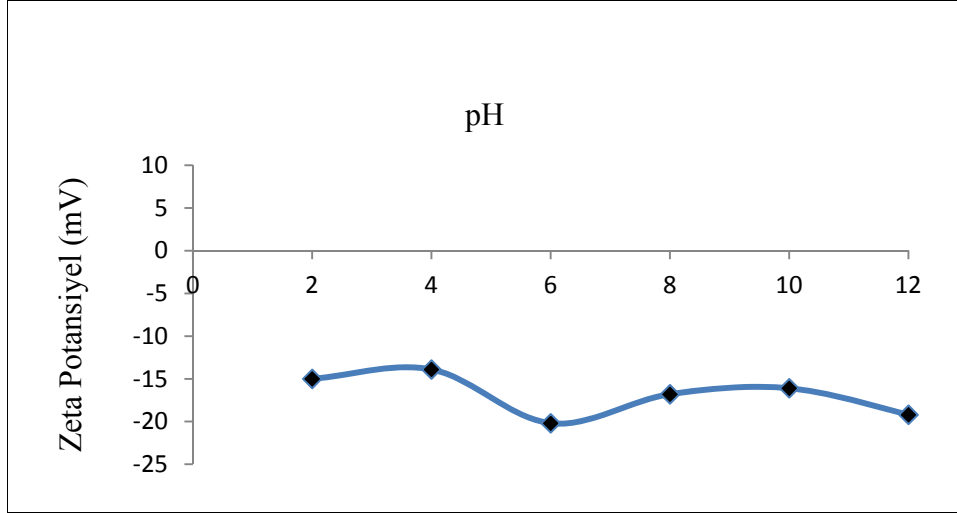
Kil minerallerinin elektrokinetik özelliklerinin tespiti için yapılan deneyler; örnek süspansiyonunun pH profillerinin çıkarılması, sıfır yük noktasının (syn) tayinidir.

Kil minerallerinin pH profillerini çıkarmak amacı ile önce bu minarelin %3 katı oranında süspansiyonları hazırlanmıştır. 0,5 ml numune 250 ml behere saf suyla tamamlanmış olup manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak pH ölçümleri yapılmıştır. Asidik ortamda HCl ile pH' sı 2, 4, 6 ve 7 ye, alkali ortamlarda ise pH' sı 8, 10 ve 12 ye ayarlanmıştır.

Katı bir madde su içine konulduğu zaman ortamda başka iyonlar bulunmasa bile katı maddeden suya geçen iyonlar ve sudaki  $H^+$  ve  $OH^-$  iyonları nedeni ile, katı madde yüzeyi pozitif veya negatif işaretli bir elektrik yükü kazanır. Elektrik yüklü bir yüzey ile bunu çevreleyen ve çeşitli iyonları ihtiva eden çözeltinin birbirine nazaran hareketleri elektrokinetik olayları meydana getirir.

Bu çalışmada zeta potansiyel ölçümleri Zeta-meter inc. cihazı ile yapılmıştır. Cihaz, voltaj ve tane hızını dikkate alarak, zeta potansiyel değerini otomatik olarak hesaplayabilmektedir. Cihaz da pH' sı 2, 4, 6, 8, 10 ve 12' ye ayarlanmış numunelerle 30 ölçüm yapılmış ve elde edilen zeta potansiyel değerlerinin cihaz tarafından belirlenen ortalaması ve standart sapması kaydedilmiştir (şekil 6.8).

Potansiyel belirleyici iyonların katı yüzeyini elektriksel olarak nötr yapan kritik bir konsantrasyonunda, katıdan çözeltiliye veya çözeltiden katıya doğru bir iyon geçişi olmaz. Ara yüzeydeki bu dengelenmiş duruma sıfır yük noktası (syn) adı verilir (Fuerstenau 1985). Çalışmadan belirlenen ortalamalara bakıldığında kil minerali için sıfır yük noktası (syn) tespit edilememiştir.



Şekil 6.8. Kil' in pH' ya göre zetapotansiyel değeri

## 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada % 15 katı oranına sahip döküm kilinin farklı farklı flokülant kullanımıyla flokülasyon özellikleri belirlenmiştir. % 15 katı oranına sahip kilin sedimantasyon yardımıyla çökmesi işlemi başarısız olmuş, % 3 ve % 5 katı oranlarıyla çalışılmıştır. Burada flokülasyon performansı kilin kalan bulanıklık değerine göre belirlenmiş, optimum flokülasyon şartları sağlanmıştır. Her iki katı oranı içinde yüksek molekül ağırlıklı anyonik flokülantlar dozaj ve bulanıklık bakımından en iyi sonucu vermektedir.

Katyonik flokülantların değerine göre fazla kullanılmasında çok iyi sonuçlar elde edilmiş fakat bu değerlere yakın sonuçlar yüksek molekül ağırlıklı anyonik flokülantlarla az kullanımı ile bulunmuştur.

Flokülasyon yönteminde pH önemli bir faktördür, fakat çalışmada döküm kilin kendi doğal pH sında daha iyi sonuçlar vermiştir. En iyi sonuç olarak bulduğumuz yüksek molekül ağırlıklı anyonik flokülant (enfloc 350 A) ile asidik ve bazik pH larda tekrar denenmiş yine en iyi sonuç doğal pH da tespit edilmiştir.

Flokülasyon deneylerindeki diğer önemli parametrelerden biri de karıştırma hızı ve karıştırma süresidir. Jar test cihazında 100, 200 ve 300 D/D' da hızlı karıştırma, 1-3-5 dk karıştırma süresi, 10, 20 ve 30 D/D yavaş karıştırma, 5-10-15 dk karıştırma süreleri denenmiş, optimum 200 D/D hızlı karıştırma, 3 dk karıştırma süresi, 30 D/D yavaş karıştırma devri, 5 dk karıştırma süresi olarak deneyler yapılmıştır.

Kil numunesinin katı-sıvı ayırımı için kullanılan flokülasyon yönteminde katı oranı yüksek olduğu için bir ayrışma söz konusu olmamıştır, fakat seyreltilerek yapılan deneylerde olumlu sonuçlar bulunmuştur. Yüksek molekül ağırlıklı anyonik flokülantlar kullanılarak döküm kiline uygulanan flokülasyon yönteminde, etkin olan mekanizma polimer köprü teşekkülü mekanizmasıdır.

Bu konuda farklı polimerler ve koagülasyon yöntemi ile beraber detaylı çalışmalar yapılabilir.

**KAYNAKLAR DİZİNİ**

- Acar, S &P.Somasundaran, 1989. Flocculation of sulfides and the role of a complexing agent in it.Int.J of Mineral Processing,27:111-123
- Akers, R. J. , 1972.Polyelectrolyte flocculation, Filtration and Separation,9:423-425
- Akıncı, Ö., Seramik Killeri ve Jeolojisi, Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü, Ankara
- Aktürk, A. ve Ergül, H., 1978, Endüstriyel Hammaddeler Jeolojisi, Jeoloji Etütleri Dairesi Kitaplığı No:91, Diyarbakır, 25-50 s.
- Alptekin, A. M., 2006, Doğal Taş Atık sularının Flokülasyon/Koagülasyon Yöntemi ile arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Andersen, Bart &P. Somasundaran, 1993. Mechanisms determining separation of phosphatic clay waste by selective flocculation, Minerals and Metallurgical Processing,200-205
- Arcasoy, A., 1983, Seramik Teknolojisi, Marmara Üniversitesi Güzel Sanatlar Fakültesi Yayınları, İstanbul 277 s.
- Aras, A., Demirhan, H., “ Firing behaviour alkaline earth flux in ceramic bodies: The effect of magnesite on firing mineralogy and physical properties” Key Engineering Materilas Vol 264-268 2004 pp 1523-1526
- Aras, A., “ The change of phase composition in ceramic bodies in kaolinite-and illite-rich clay-based ceramic bodies” Applied Clay Science 24 (2004) 257-269

**KAYNAKLAR DİZİNİ(devamı)**

Atak S., Flotasyon İlkeleri Ve Uygulaması, İ.T.Ü., Maden Fakültesi, İstanbul, 222 s, 1974.

Atalay M. Ü., Surface Properties of Chromite and Concentration of Chromite Gravity Tailing, Doktora tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, 129 s, 1986.

Atesok, G., 1988, "Adsorption of Polymers", Bull. Tech. Univ. Istanbul, vol., 41, 13-32 .

Attia, Y.A. & J.A. Kitchener, 1975. Development of complexing polymers for the selective flocculation of copper minerals

Audsley, A., Stevenage Warren Spring Lab. Miner Proc. Inform. Note 5, 1965

Behl, S, B. M. Moudgil & T.S. Prakash, 1993, Colloid Interface Sci. 161:414

Bozdoğan, I., 1985, Seramik Sanayi Hammadde Sorunları, Çözüm Önerileri, Seramik Teknik Kongresi Bildiriler Kitabı, TMMOB, Kimya ve Metalurji Mühendisliği Odaları, Ankara, 82-88 s.

Chander, P., P. Somasundaran & N.J. Turro, 1988. Fluorescence Probe Investigations of Anionic Polymer-Cationic Surfactant Interactions, Macromolecules, 21:950

Chander, P. & P. Somasundaran, 1987. Excimer Fluorescence Determination of Solid-Liquid Interfacial Pyrene Labelled Poly, Langmuir, 3:29

Ciba Specialty Chemicals, 2003, Waste Water Specialities.



**KAYNAKLAR DİZİNİ(devamı)**

Clemens, M.M., Welder, B.O, and Chahen, V.P., Inform. Chemie. 8. 69 (1970)

Conti, F., Goretti, G., Lagana, A. And Petronio, B. M., Extraction of organic compounds from water by means of modified perlite-active charcoal mixture. Annali di Chimica, 68, 783- 1978

Çelik, M. Ve Karakaya, N., 1998, Sistematik Mineraloji, Bizim Burs Yayınevi, Konya, 380 s

Çetintaş, E., Sorkun Çömlekçi Killerinin Döküm Çamurlarında Kullanımının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1999

Ç.Güler, N.Büke, Yük. Lisans Tezi, E.u. Müh. Fakültesi İzmir 1982

Demirbaş, Ö., Kil Mineralleri yüzeyine bazı biyomoleküllerin immobilizasyonu ve elektrokinetik özellikleri, Balıkesir Üniversitesi, Doktora Tezi, 2006

Dollimore, D., and Horridge T.A., Water Res Perganom Press, Vol. 6, 703 (1972)

**KAYNAKLAR DİZİNİ(devamı)**

Eriksson,Leif,Barbro ALM&Per Stenius,1993.Formation and structure of polystyrene latex aggregates obtained by flocculation with cationic polyelectrolytes  
1.Adsorbition and optimum flocculation concentrations, Colloids and Surfaces A,70:47-60

Gök, S., 1973, Kil Mineralleri ve Killerin Jeolojisi, M.T.A. Endüstriyel Hammaddeler Daire Başkanlığı, 1-48 s.

Gregory, J., 1973, "Rates of Flocculation of Latex Particles By Cationic Polymer", J.Colloid Interface Sci., 42, 448-459.

Gregory, J., 1989, "Fundamental of Flocculation", Critical Reviews in Environmental Controls, 19(3), 185-230.

Hogg, R. 1994.Collosion Efficiency factors for polymer flocculation,J Colloid Interface Sci.,102:232-236

H.Von Olphen, "Clay Colloid Chemistry" John Wiley and Sons London, 1977

Hunter, R. S., Zeta potantiel in colloid science: Principles and applications, Academic Press, London, 1981

**KAYNAKLAR DİZİNİ(devamı)**

Işık, İ., 1996 Mineraloji ders notları Dumlupınar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kütahya

Iwasaki, I.,W.J Carlson Jr.&S.N.Parmerler, 1969.The uses of starches and starch derivatives as depressants and flocculants in iron ore beneficiation,Trans.S ME., AMIE,244,88

İşçi, S., 2007 Kil/PVA ve Organokil/PVA Nanokompozitlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi

Kara, M., Toksik ağır metal iyonlarının sepiyolit üzerine adsorpsiyon mekanizması, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 1999.

Kitchener, J.A., Br. Polym J. Principles of action of polymeric flocculants, Br.Polym. 4, 217 (1972)

Kingery, W.D. (Ed.) , Ceramic Fabrication Processes, Massachusetts Institute of Technology, 1958

Kyle, P. R., 1990, Clay Minerals, Geochemistry 443, 18 p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ(devamı)**

Lee,Shun Yin &J.Gregory,1991.The effect of charge density and molecular massof cationicpolymers on flocculation kinetics in aqueous solution,Water Supply,Jonkoping,9:11-17.

Mari S., Okomoto H., HaraT. ve Asa K. , An Improved Method Of Determining The Zeta Potential Of Mineral Particles By Micro-Electrophoresis, Fine Particles Processing, Vol. I. Proceedings Of The Int. Symp. On Fine Particles Processing, Las Vegas, Nevada, ss. 632-651, 1980.

Michaels,A.S.,1954.Aggregation of suspensions by polyelectro., Ind. Eng. Chem., 46:1485.

Greenwood, Norman N.; Earnshaw, Alan (1997). Chemistry of the Elements (2nd ed.). Oxford: Butterworth-Heinemann..

Nesse, W.D., Introduction of Mineralogy, Oxford University Press, 3-69, 2000.

Read,A.D.,1971.Selective flocculation separations involving hematite, Trans.Inst.Min.Metall.,80:c24,c208.

Özdağ, H., 1987, Cevher Zenginleştirme sonrası işlemler, Yüksek Lisans ders notları Eskişehir

Rösler, H.J., 1991, Lehrbuch Der Mineralogie 428-430 p.

**KAYNAKLAR DİZİNİ(devamı)**

Ruerhwein, R.A., Ward, A., 1952, ‘‘Mechanism of Clay Aggregation by Polielectrolytes’’ , Soil Sci., 73, 485-492.

Sato, T&R.Ruch,1980. Steric stabilization in: Steric Stabilizations of Colloidal Dispersion by Polymer Adsorbtion, Marcel Dekker,J Polymer Science,B5:947.

Somasundaran.P&Xiang Yu,1994.Flocculation/Dispersion Suspensions by Controlling Adsorbtion and Conformation of polymers and Surfactants, Advances in Colloid and Interface Sci,53:33-49.

Stromberg,R.R.&G.M.Kline,1961.Adsorbtionof polymers on glass and other substances,Mod.Plast.,38(8):123;38(9):241

Stutzmann, Th., Siffert, B., 1997, ‘‘Contribution to the Adsorption Mechanism of Acetamide and Polacrylamide on. to Clays’’, Clays and Clay Min., 25, 392- 406.

Sümer, G., 1988 Seramik Sanayi El Kitabı, Anadolu Üniversitesi Yayım, Eskişehir, 434 s.

Sümer, G., Seramik Hammaddeleri, Kaolinit, Eskişehir 2005

Tanıšan, H.H., ve Mete, Z., 1988, Seramik Teknolojisi ve Uygulaması, Birlik Matbaası Söğüt, 7-22 s.

**KAYNAKLAR DİZİNİ(devamı)**

Tefek, M., 1979 Maden Y .Mühendisi D.MM.Akademisi Maden Bölümü. Eskişehir,  
Hematitin Selektif Flokülasyonu

Tjipangangjara,K.F&P.Somasundaran,1991.Effects of Changes in adsorbed Polyacrilic  
Acid Comformation on Alumina Flocculation, Colloids and Surfaces A,55:245-  
255

Uz B., Mineraller, Kristalografi-Mineraloji, İstanbul 1994

Van Olphen H., 1977. ‘‘Clay Colloid Chemistry’’, J. Willey and Sons, Newyork

Yarar, B. & j. a. Kitchener, 1970. Selective flocculation of minerals, Trans. Inst. Min.  
Metall., 79:c23

Yeşilkaya, L., 1989, Kilin Flokülasyon ile Ayrıştırılması ve Sanayide  
Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, A.Ü.

Yu,Xiang &P. Somasundaran, 1993. Enhancedflocculation with double flocculants  
Colloids and Surfaces A, 81:17-23)

Weissenborn,P.K.,L.J.Warren&J.G.Dunn,1994.Int.J.of Mineral Processing,42:191