



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



FARKLI POLİMERLER İLE KIRMIZI
ÇAMUR SÜSPANSİYONLARININ
FLOKÜLASYON KARAKTERİSTİKLERİNİN
BELİRLENMESİ

Naciye SOLAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2024
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Naciye Solak tarafından hazırlanan “Farklı Polimerler ile Kırmızı Çamur Süspansiyonlarının Flokülasyon Karakteristiklerinin Belirlenmesi” adlı tez çalışması 17/01/2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Doç. Dr. Diler KATIRCIOĞLU BAYEL
(Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi)

.....

Danışman

Doç. Dr. Vildan ÖNEN
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Hasan Ali TANER
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 231009019 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Naciye SOLAK

Tarih: 17.01.2024

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI POLİMERLER İLE KIRMIZI ÇAMUR SÜSPANSİYONLARININ FLOKÜLASYON KARAKTERİSTİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Naciye SOLAK

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Vildan ÖNEN

2024, 73 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Vildan ÖNEN
Doç. Dr. Diler KATIRCIOĞLU BAYEL
Dr. Öğr. Üyesi Hasan Ali TANER

Bu çalışmanın amacı, kırmızı çamur artıklarının susuzlandırılmasında yaygın olarak kullanılan polielektrolitler yerine alternatif doğal polimer türlerinin belirlenmesidir. Bu amaçla Türkiye'de boksit cevherinden alüminyum elde eden tek entegre fabrika olan Konya Seydişehir Eti Alüminyum A.Ş. kırmızı çamur artıkları için biyopolimerler ile susuzlandırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Flokülasyon deneyleri için biyopolimer olarak: çitosan, lignin ve kitin kullanılmıştır. Sonuçların karşılaştırılması amacıyla anyonik, katyonik ve noniyonik polimerlerle de deneyler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca susuzlandırmada son yıllarda yaygın olarak kullanılan Poli Alüminyum Klorür Hidroksit Sülfat (PACS) ile de deneyler gerçekleştirilmiştir.

Optimum konsantrasyonlar ve sonuç bulanıklıkları anyonik, katyonik ve noniyonik flokülantlar için sırasıyla (10 dk çökeltme süresi için); 1,1mg/L-9,2NTU; 9 mg/L-6,6 NTU; 8 mg/L-36 NTU olarak belirlenmiştir. Çalışılan biyopolimerlerden en etkili sonucu çitosan vermiştir ve optimum sonuçlar (30 dk çökeltme süresi için), 10 mg/L-43,6 NTU (%95 verim) olarak belirlenmiştir. Çitosan'ın etkinliğini artırmak için demir III klorür ve alüminyum sülfat ile dual flokülasyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve 8 mg/L çitosan + 100 mg/L $Al_2(SO_4)_3$ ile 28,6 NTU sonuç bulanıklık değerine ulaşılmıştır. PACS'ın genel olarak çok hızlı bir şekilde çökeltme sağlamakla birlikte oldukça yüksek hacimli ve gevşek bir çamur oluşumuna neden olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak biyopolimerlerin polielektrolitler kadar etkin olmadığı ancak sürdürülebilir çevre için alternatif bir yaklaşım olarak araştırmaya değer olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Alümina, Biyopolimer, Boksit, Flokülasyon, Kırmızı çamur, Susuzlandırma

ABSTRACT

MS THESIS

DETERMINATION OF FLOCCULATION CHARACTERISTICS OF RED MUD SUSPENSIONS IN THE PRESENCE OF DIFFERENT POLYMERS

Naciye SOLAK

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Mining Engineering**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Vildan ONEN

2024, 73 Pages

**Jury
Assoc. Prof. Dr. Vildan ONEN
Assoc. Prof. Dr. Diler KATIRCIOGLU BAYEL
Asst. Prof. Dr. Hasan Ali TANER**

This study aims to identify alternative natural polymer types for dewatering of red mud residues, commonly using bio-polymers instead of widely used poly-electrolytes. For this purpose, Konya-Eti Alüminyum Inc., the only integrated factory in Turkey that obtains aluminum from bauxite ore, conducted dewatering studies on red mud waste with bio-polymers. Chitosan, lignin, and chitin were utilized as bio-polymers for flocculation experiments. To compare the results, experiments were also conducted with anionic, cationic, and non-ionic polymers. Additionally, experiments were carried out using Poly Aluminum Chloride Hydroxide Sulfate (PACS), which has been commonly used in dewatering in recent years.

Optimum concentrations and result turbidities for anionic, cationic, and non-ionic flocculants were determined as follows (for a settling time of 10 minutes): 1,1 mg/L- 9,2 NTU; 9 mg/L- 6,6 NTU; 8 mg/L- 36 NTU, respectively. Among the studied bio-polymers, the most effective result was obtained with chitosan, and the optimum results (for a settling time of 30 minutes) were determined as 10 mg/L- 43,6 NTU (95% efficiency). Dual flocculation experiments were conducted with iron chloride and aluminum sulfate to enhance the effectiveness of chitosan, resulting in a turbidity value of 28,6 NTU with 8 mg/L chitosan + 100 mg/L $Al_2(SO_4)_3$. Although PACS provided rapid sedimentation, it was observed to lead to the formation of a voluminous and loose sludge. As a result, it was concluded that bio-polymers are not as effective as poly-electrolytes, but they are worth investigating as an alternative approach for sustainable environmental practices.

Keywords: Alumina, Biopolymer, Bauxite, Dewatering, Flocculation, Red mud

ÖNSÖZ

Tez çalışmalarım boyunca bilgi, tecrübe ve gayretleriyle her daim yanımda olan, laboratuvarında birebir benimle beraber çalışan çok değerli hocam sayın Doç. Dr. Vildan Önen'e sonsuz teşekkür ederim. Seri halde çalışabilmemiz için Çevre Mühendisliği laboratuvarını açan sayın Prof. Dr. Esra Yel'e teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışmasını 231009019 nolu proje ile maddi olarak destekleyen Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans yapmam konusunda beni teşvik eden, maddi manevi daima yanımda olan sevgili eşim Zühtü Solak'a ve sabırlarıyla ve sevgileriyle beni besleyen çocuklarıma çok teşekkür ederim.

Naciye SOLAK
KONYA-2024

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	IV
ABSTRACT.....	V
ÖNSÖZ.....	VI
İÇİNDEKİLER.....	VII
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	4
2.1. Susuzlandırma.....	4
2.1.1. Koagülasyon.....	5
2.1.1.1. Yaygın kullanılan koagülanlar.....	7
2.1.2. Flokülasyon.....	8
2.1.2.1. Flokülant Türleri.....	9
2.1.2.1.1. Sentetik Flokülantlar.....	9
2.1.2.1.2. Doğal Flokülantlar.....	10
2.1.2.1.2.1. Biyokoagülant ve biyoflokülantın yapısı.....	15
2.1.2.1.3. Konvansiyonel flokülantla birlikte biyoflokülant kullanımı.....	19
2.2. Kırmızı Çamur.....	23
2.2.1. Seydişehir Alüminyum Fabrikası ve Atık Barajı.....	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	29
3.1. Materyal.....	29
3.1.1. Kırmızı çamur numunesi.....	29
3.1.2. Kimyasal malzemeler.....	29
3.2. Yöntem.....	30
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	33
4.1. Kırmızı çamur karakterizasyonu.....	33

4.2. Kırmızı çamurun susuzlandırılması.....	36
4.2.1 Kimyasal polimerler ile kırmızı çamurun susuzlandırılması.....	36
4.2.2. Biyopolimerler ile kırmızı çamurun susuzlandırılması.....	40
4.2.3. Koagülanlar ile kırmızı çamurun susuzlandırılması.....	47
4.2.3.1. PACS ile kırmızı çamurun susuzlandırılması.....	51
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	59
5.1. Sonuçlar.....	59
5.2 Öneriler.....	62
KAYNAKLAR.....	63



1. GİRİŞ

Cevher hazırlama tesislerinde açığa çıkan atık suların çevreyi kirletmemesi, suyun tekrar tesiste kullanılabilmesi ve atık su içerisindeki ince malzemenin endüstride kullanılabilmesi için suyun ve ince boyuttaki katı malzemenin birbirinden ayrılması gerekmektedir. Koagülasyon ve flokülasyon yöntemleri, herhangi bir sıvı içerisinde çökmeden askıda duran veya çok yavaş çöken ve bu nedenle bulanıklığa sebep olan ince boyutlu katı taneciklerin bir katkı maddesi vasıtasıyla bir araya getirilip hızlı çöktürülmesi işlemleridir. Çökelmenin amacı katı-sıvı karışımı halindeki besleme malının katı konsantrasyonunu arttırmak ve aynı zamanda üst kısımda katılardan ayrılmış temiz sıvı bir elde etmektir.

Koagülasyon ve flokülasyon genelde susuzlandırmanın iki temel yöntemi olan sedimentasyon ve filtrasyon operasyonlarının verimliliğini arttırmak amacıyla kullanılmaktadır. Bu amaçla kimyasal koagülant ve flokülantlar, maliyet etkinlikleri ve verimlilikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmakla birlikte, biyolojik olarak parçalanamayan yüksek hacimli çamura neden olur ve çevreye zarar verebilir. Madencilik faaliyetlerinde üretilen atıkların arıtılmasında sentetik organik ve inorganik flokülant/koagülantlar kullanıldığında çeşitli çevresel problemler rapor edilmiştir. Koagülant olarak kullanılan tuzlar ve kimyasal flokülantlar; yüksek molekül ağırlıkları, düşük maliyetleri ve kolay kontrol edilebilir olmaları nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat bu kimyasallar atmosfere, toprağa ve yer altı sularına sızarak çevre ve sağlık sorunlarına neden olabilirler. Bu çevresel kaygılar, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen doğal biyopolimerlerin kullanılmasının önemini artırmıştır. Bu nedenle son yıllarda söz konusu riskleri azaltmak amacıyla çevre dostu olan biyokoagülant ve biyoflokülantlar üzerine yapılan çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bu doğal malzemelerin kullanımı ile oluşan atıklarının çevresel etkileri açısından halen kullanılmakta olan kimyasal malzemeleri içeren atıklarla kıyaslanamayacağı açıktır.

Bu tez çalışması, doğal polimerler ve geleneksel kimyasal polimerlerin kırmızı çamur susuzlandırmasındaki etkinliğini karşılaştırmayı amaçlamaktadır. Kırmızı çamur, Bayer prosesi ile boksitten alümina üretimi sırasında ortaya çıkan bir atık maddedir. Alüminyum üretimi için kullanılan boksit cevherinin yaklaşık %35-40'ı kırmızı çamur

atığı olarak açığa çıkmaktadır (Yang ve Xiao, 2008). Tahminlere göre dünyada yıllık 70 milyon ton kırmızı çamur atığı ortaya çıkmaktadır (Liu vd., 2009). Atık barajlarında stoklanan kırmızı çamur hem büyük oranda arazi kaybına sebep olur hem de yüksek alkalinitesi nedeniyle, önemli bir çevresel kirleticidir. Alkali içeriğinden dolayı kolayca bertaraf edilemez ve çoğunlukla bekletme havuzlarına pompalanır. Kırmızı çamur, toprağı kapladığından ve kurduğunda bile üzerine inşaat veya tarım yapılamadığından çevre için önemli bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Kırmızı çamur içerisindeki katı faz, başlangıçtaki çamur bulamaç hacminin yalnızca %15-40'ı kadardır ve çok ince tane boyutu dağılımına, geniş yüzey alanına, güçlü su emme kapasitesine ve uzun süreli alkali kalıcılığına sahiptir. Bu nedenle alümina üretim tesisleri için önemli bir sorundur. Sodyumun karmaşık yıkama-geri kazanımı ve susuzlaştırma-ayırma işlemi, alümina üretiminde pahalı ve kaçınılmaz proseslerdir. Kırmızı çamur artıklarından yeraltı sularına kostik karışmasını önlemek ve belki de bu çamur içerisindeki katı kısmın değerlendirilebilirliğini test etmek için susuzlandırma işlemleri oldukça büyük önem taşımaktadır.

Alümina tesislerinden ve boksit zenginleştirme tesislerinden gelen kırmızı çamur artıklarının ve yıkama sularının bertarafı ve yönetimi, boksit ve alümina endüstrisinin karşılaştığı en zorlu sorunlardan birini oluşturmaktadır. Kırmızı çamur artıklarının bertaraf edilmesi sektörde alümina üretimi ton başına 3 dolara mal olmaktadır. Potansiyel problemler, tutma bariyerinden yer altı suyuna alkali süpernatanın sızmasını ve hasarlı boru hatları veya istinat setlerinin ve barajların başarısızlığından dolayı kırmızı çamur bulamacının dökülmesini içerir. Ayrıca, çamur bertarafı için geniş arazi alanları gereklidir ve bu da ekilebilir arazinin mevcudiyetini azaltmaktadır (Li, 2001). Kırmızı çamurun döngüsel ekonomiye kazandırılması için pek çok bilimsel çalışma yapılmakla birlikte henüz etkili yeniden kullanım teknolojileri uygulamaya konulmamıştır ve dünyanın hiçbir yerinde önemli miktarda kırmızı çamur fiilen kullanılmamaktadır. Bu nedenle, kırmızı çamurun depolanması ve bertarafı, dünyadaki tüm alümina tesisleri için ciddi bir sorundur (Yang ve Xiao, 2008).

Bu tez çalışması, doğal polimerler ve geleneksel kimyasal polimerlerin kırmızı çamur susuzlandırmasındaki etkinliğini karşılaştırmayı amaçlamaktadır. Çalışmanın temel amacı, atıksulardaki askıda katı maddelerin çökeltilmesinde genellikle tercih edilen

ve çevresel risk taşıyan polielektrolitler yerine alternatif doğal koagülant /flokülant türlerinin belirlenmesi ve optimum çalışma şartlarının tespit edilmesidir. Bu amaçla, Türkiye'de boksit cevherinden alüminyum elde eden tek entegre fabrika olan Konya-Seydişehir Eti Alüminyum A.Ş. kırmızı çamur atıkları için susuzlandırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Susuzlandırma

Cevher zenginleştirme işlemleri sulu ortamlarda yapılmaktadır. Zenginleştirme sonrası ürünlerin susuzlandırılması ve suyun sisteme geri kazandırılması ekonomik ve endüstriyel bir ihtiyaçtır. Bir akışkan içerisinde bulunan katı maddelerin yerçekimi kuvveti veya santrifüj kuvveti ile çöktürülerek sudan arındırılması işlemine sedimentasyon denir. Çökelme işleminin amacı katı parçacıklardan arındırılmış temiz bir su ile kolay işlenebilecek veya taşınıp depolanabilecek pekişmiş bir çamur elde etmektir. İnce taneli özellikle 50 μm ' nin altı katı taneciklerin katı – sıvı ayırımında, yüksek çökelme hızı ve dolayısıyla yüksek katı oranı elde etme açısından normal sedimentasyon yöntemleri istenilen başarıyı gösterememektedir. Buna neden olarak, % katı oranı, tane şekli, yüzey özellikleri ve yoğunluk gibi katının özellikleri ile sıvının viskozitesi ve yoğunluğu gösterilebilir (Mpofu vd., 2003). Gravite çökmesi veya kıvamlaştırma cevher hazırlamada en yaygın olarak kullanılan susuzlandırma tekniğidir. Yüksek kapasiteli, oldukça ucuz ve çökelme sırasında ortaya çıkan kesme kuvvetlerinin düşük olması nedeniyle, ince partiküllerin flokülasyonuna en müsait yöntemdir. İnce boyutlu katı tanelerini içeren süspansiyonlarda katı-sıvı ayrımı tikiplerde çökmesi oldukça yavaş gerçekleşir. Bu da gerekli tikipler boyutlarını arttırmakta ve mevcut kapasiteyi azaltmaktadır. Sedimentasyon işleminin verimliliğini arttırmak için çoğu kez suya katkı maddeleri ilave edilmektedir. Bu durumda çökelme işlemi flokülasyon, koagülasyon gibi isimler almaktadır. Tesis atıkları içindeki çok ince taneli süspansiyonların, katı-sıvı ayırımında en fazla kullanılan işlem flokülasyon tekniğidir (Sivamohan 1990, Somasundaran ve Das, 1998). Tikiplerdeki bu işlemlerin verimli ve ekonomik olarak gerçekleştirilmesi, flokülasyon tekniği ile ilgili flokülant tipi, miktarı, süspansiyon pH'ı gibi parametrelerin belirlenmesine ve minerallerin karakteristik özelliklerine bağlıdır (Mpofu vd., 2003). Flokülasyon-koagülasyon işlemleri cevher eldesi için filtrasyon öncesi susuzlandırma için yapıldığı gibi mineral atıklarının bertarafı için de gereklidir. Mineral atıklarının işlenmesi ve bertarafı ciddi problemlerdir. Atık yönetimi, tikiplerde susuzlaştırmayı ve atık barajlarına pompalamayı ve depolanmayı içerir (İpekoğlu, 1997).

Flokülasyon terimi genelde koagülasyon ile aynı anlamda kullanılmaktadır. Bunlar arasındaki fark; koagülasyonun elektriksel çekim kuvvetiyle kontrol edilen bir salkımlaşma olması, flokülasyonun ise, yüksek molekül ağırlıklı organik maddeler (polimerler) etkisiyle taneler arasında fiziksel bir köprü oluşturularak elde edilmesidir (Alptekin,2006). Kimyasal koagülant ve flokülantlar, maliyet etkinlikleri ve verimlilikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmakla birlikte, biyolojik olarak parçalanamayan yüksek hacimli çamur üretimine neden olurlar ve çevreye zarar verebilir, sağlık sorunlarına neden olabilirler (Agunbiade vd., 2018). Daha çevre dostu olan biyokoagülantlar ve biyoflokülantlar bu riskleri en aza indirmek için alternatif olarak kullanışlıdır. Biyokoagülantlar ve biyoflokülantlar, organik, biyolojik olarak parçalanabilen ve su/atıksu arıtımında yüksek verimliliğe sahip canlıların doğal kaynaklarından elde edilebilir. Yapılan çalışmalar çeşitli bitki kaynaklarından elde edilen bu biyokoagülantlar ve biyoflokülantların, geleneksel kimyasal flokülant ve koagülantlara bir alternatif olabileceğini göstermektedir. Koagülantların 100 yıl önce ilk kez kullanılmasından bu yana geçen süreçte sedimentasyon performansını artırmak için koagülasyon/flokülasyon mekanizmaları ve teorileri ile ilgili pek çok çalışma gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, biyokoagülantlar/biyoflokülantlar alanında bazı bilgi boşlukları gözlemlenmektedir (Kurniawan vd, 2022).

2.1.1. Koagülasyon

Koagülasyon, elektrostatik kökenli olup, elektriksel çekim kuvvetleri ile kontrol edilen tanelerin salkımlaşması olayıdır. Koagülasyon, süspansiyona potansiyeli tayin eden iyonların veya inorganik tuzların (elektriksel çift tabakayı sıkıştırması) ilavesiyle şarj nötralizasyonu sonucu gerçekleştirilir. Süspansiyon içerisinde aynı elektrik yükünü taşıyan taneler, elektrostatik olarak birbirlerini itmekte ve sıvı içerisinde askıda kalmaktadırlar. Sıvı içerisinde kararlı halde bulunan katı taneler belirli bir yüzey yükü ve zeta potansiyeline sahiptirler. Ortama ilave edilecek bir kısım koagülantlar yardımıyla katı tanelerinin zeta potansiyelleri sıfıra indirilerek aralarındaki elektrostatik itme kuvvetleri zayıflatılabilmektedir. Taneler arasındaki Van der Waals çekim kuvvetleri ise

egemen hale gelerek taneleri bir araya getirmektedir. Bu işleme koagülasyon denir. Mineral süspansiyonlarında doğal olarak dengeyi kontrol eden iki çeşit kuvvet vardır;

İtme Kuvvetleri: İtme kuvvetlerinin iki ana kaynağı vardır.

A-Su molekülleri partikül yüzeyine adsorblanarak bir tabaka oluşturur ve bu tabakalar birbirlerini iterek dispersiyona neden olurlar.

B-Elektriksel şarjlar ve zeta potansiyeli: İtme kuvvetlerinin ana kaynağı yüzey şarjıdır. Bir mineral partikülü, su içerisine konulduğu zaman katı yüzeyinden bazı iyonlar sıvı faza geçerek katı yüzeyinin bir elektrik şarjı kazanmasına neden olurlar. Genel olarak pozitif iyonlar daha kolay sıvı faza geçebildiklerinden pek çok pulp içindeki katı partiküller negatif şarj taşır. Zeta potansiyeli partiküller arası itme kuvvetlerini ve dolayısıyla mineral dengesini etkileyen önemli bir faktördür. Zeta potansiyeli katı yüzeyinin ölçülebilen elektrokinetik potansiyelidir. Zeta potansiyelinin azaltılması flokülasyona (koagülasyon), artırılması ise dispersiyona neden olmaktadır (İpekoğlu, 1985; Şener 2013)

Çekim Kuvvetleri: Mineral süspansiyonlarında dengeyi kontrol eden ikinci kuvvet çekim kuvvetleridir. Partiküller süspansiyon içerisinde birbirlerine çok yaklaştıklarında etkin olan London Van der Waals kuvveti oluşur ve salkımlaşma meydana gelir. Bu kuvvetler interatomik kuvvetlerdir ve moleküller içindeki dipol veya farklı şarjlardan meydana gelir (Atak, 1982; Şener, 2013).

Elektriksel şarjların azaltılması ve koagülasyon: Elektriksel şarjların, yani zeta potansiyelinin düşürülmesi, itme kuvvetlerinin azaltılması daha ileri derecede bir koagülasyona neden olur. Bu yöntemde, süspansiyon içindeki minerallerin taşıdıkları elektriksel şarjlara zıt işaretli iyonlar ilave edilerek yüzey şarjları nötralize edilmeye çalışılır. Bu işlem NaCl, CaCl₂, Al₂(SO₄)₃ gibi inorganik tuzlar vasıtasıyla yapılmaktadır. Süspansiyon içinde Na⁺, Ca⁺⁺, Al⁺⁺⁺ gibi katyonlar negatif elektrik yükü taşıyan partiküller üzerine adsorbe olarak sistemin zeta potansiyelini sıfıra düşürmekte ve koagülasyona neden olmaktadır. Pozitif iyonların koagüle etme özellikleri değerlikleri ile orantılı olarak artmaktadır. Çünkü yüksek değerlikli katyonlar düşük konsantrasyonlarda dahi mineral yüzeylerine kolay adsorbe olabilmektedir. Süspansiyon içine ilave edilen

elektrolit miktarının optimum bir dozajda olması gerekir. Aksi halde fazla miktar pozitif şarj oluşması sistemin dengesini tersine çevirebilir. Aynı zamanda çeşitli katyonların süspansiyon içinde daha etkin oldukları pH dereceleri de göz önünde bulundurulmalıdır (İpekoğlu, 1985).

2.1.1.1. Yaygın kullanılan koagülantlar

En yaygın kullanılan koagülantlar; alüm ($\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$), demir klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ve alüminyum klorür (AlCl_3) olup bunlardan başka sönmüş kireç ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Mg_2CO_3 , sodyum alüminat (NaAlO_2) ve FeSO_4 ' da kullanılabilir. Alüminyum ve demirden oluşan yaygın kullanılan bu koagülantlar askıda katı maddeler ve koloidal partiküller üzerinde güçlü bir arıtma etkisine sahiptir, ancak bazı dezavantajları vardır. Bir alüminyum tuzu ile atık su arıtımı sırasında üretilen çamur, diğer kimyasal ve minerolojik içeriklerine de bağlı olarak tarımda gübre olarak kullanılabilir. Ancak toprakta bulunan yüksek alüminyum seviyeleri atmosferi kirletmekte ve bitkilere zarar vermektedir. Ayrıca, serbest alüminyum iyonları göllere, nehirlere ve yeraltı sularına sızma, difüzyon, birikme ve göç yoluyla sızarak suyu kirleterek su kirliliğine ve sağlık risklerine neden olabilmektedir. Gıdalarda eser miktarda bulunan alüminyum akut kanserojen ve genotoksik hastalıklara neden olabilmektedir. Alzheimer hastalığının, böyle arıtılmış atık su veya deniz ortamlarında kalan alüminyum kalıntıları ile ilişkili olabileceği ifade edilmektedir (Zhang vd., 2015). Koagülant olarak demir kullanımı da aşındırıcı yapısı nedeniyle önerilmemektedir. Ekipmanın korozyonunu hızlandırma ve su arıtma maliyetini artırma gibi negatif etkilere sahiptir (Porwal vd., 2015; Das vd., 2021).

2.1.2. Flokülasyon

Flokülasyon; suda çözünebilen, çok yüksek molekül ağırlıklı organik polimerler kullanılarak taneciklerin bir araya getirilmesi işlemidir. Taneciklerin bir araya getirilmesi üç ayrı mekanizmayla yapılabilmektedir.

- Taneciklerin polielektrolitler kullanılarak zeta potansiyellerinin düşürülmesi ve Van der Waals çekim kuvvetleriyle taneciklerin bir araya getirilmesinin sağlanması.
- Tanecik yüzeyinde, yüzeye zıt kısımların oluşturulması ve bu kısımların diğer bir taneciği çekmesi ile taneciklerin bir araya getirilmesinin sağlanması.
- Taneciklerin polimer köprüleriyle bir araya getirilmesinin sağlanması.

Bazı organik polimerlerin molekül zincirlerinin suda iyonlaşmasıyla elde edilen polielektrolitlerde, zincir üzerinde aşırı derecede pozitif veya negatif yük bulunur. Süspansiyondaki taneciklerle zıt yüklü polielektrolitler süspansiyona ilave edildiklerinde taneciklerin zeta potansiyelleri düşer ve tıpkı koagülasyonda olduğu gibi Van der Waals çekim kuvvetleriyle tanecikler bir araya gelir ve süspansiyonun kararlılığı bozulur. Bu tip flokülasyonun koagülasyondan farkı inorganik elektrolitlerin yerine organik polielektrolitlerin kullanılmasıdır. Polielektrolitler tanecik yüzeyine elektrostatik çekim kuvvetiyle adsorbe olabildiği gibi yüzeye kimyasal olarak da adsorblanabilirler ve aynı şekilde taneciklerin zeta potansiyellerinin düşmesine neden olarak flokülasyonu sağlarlar. Polimerin parçacık yüzeyindeki yüke zıt işaretli bir yüke sahip olması durumunda meydana gelen bu durum genellikle nispeten düşük moleküler ağırlığa ve yüksek yük yoğunluğuna sahip katyonik veya anyonik polimerlerin bir özelliğidir. Polimer elektrostatik etkileşimler yoluyla yüzeye adsorbe olur ve adsorpsiyon mekanizması “elektrostatik yama” olarak bilinir. Polielektrolitlerin işlevini yerine getirdiği diğer temel mekanizma, polimer köprüleme olarak bilinir. Bu, polimer zincirinin yalnızca birkaç bölümünün bir parçacığın yüzeyi ile etkileşimi ile meydana gelir ve polimerin geri kalanı çözelti fazına uzanır. Diğer parçacıklar polimere yaklaştıkça onlar da polimerle etkileşime girer ve böylece parçacıklar arasında bir köprü oluşur. Bir polimerin yalnızca

köprüleme veya yük yaması nötralizasyon mekanizmasıyla işlev görmesi gerekli değildir. Bazı yüksek moleküler ağırlıklı iyonik polimerler bu mekanizmaların bir kombinasyonu ile işlev görebilirler (Hocking vd., 1999).

2.1.2.1. Flokülant Türleri

Flokülantlar kaynağına göre sentetik flokülantlar ve doğal flokülantlar olarak sınıflandırılabilirler. Kullanılan flokülant türü ne olursa olsun, optimal dozunu seçmek çok önemlidir. Çünkü çok fazla miktarda flokülant süspansiyon viskozitesinin ani büyümesine neden olabilir ve bu da sedimentasyon sürecinin verimliliğini olumsuz etkiler (İpekoğlu, 1985).

2.1.2.1.1. Sentetik Flokülantlar

Suda çözünebilen yüksek molekül ağırlıklı sentetik organik polimerlerdir. Bu tip flokülantlar poliakrilamid denen maddenin türevleridirler. Poliakrilamidler piyasada toz halinde ve ağırlık olarak % 0,001- 0,1 lik solüsyon olarak bulunur. En önemli özellikleri çok yüksek molekül ağırlıklarına sahip olmalarıdır (molekül ağırlıkları 20.000.000 g/mol'a kadar çıkabilmektedir). Genel olarak sentetik polimer flokülantların molekül ağırlıkları arttıkça daha iyi bir flokülasyon ve daha fazla çökelme hızları elde edilmektedir. Bu bileşikler polar yapıya (anyon, katyon veya anyon-katyon) veya apolar yapıya (iyonik olmayan) sahiptir. Bu yöntemle elde edilen floklar büyük boyutlu olup çökelme hızları yüksektir (İpekoğlu, 1997).

Flokülantların endüstriyel teknolojilere girmesi hem miktar hem de kalite açısından sedimentasyon sürecinin seyrini değiştirmektedir. Kısa sürede katı fazı sıvıdan tamamen ayırmak mümkündür. Sentetik flokülantlar, 1 mg katı faz başına birkaç gramdan çok daha düşük tüketime sahiptir ancak fiyatları yüksektir. Bu nedenle, ekonomik nedenler (flokülant fiyatı), daha düşük fiyata tatmin edici teknolojik etkiler sağlayacak yeni yöntem ve bileşiklerin aranmasına neden olmaktadır. Bu nedenle son yıllarda mikroorganizmaların mineral süspansiyon flokülasyonunda uygulanmasıyla ilgili daha fazla bilimsel araştırmalar yapılmaya başlanmıştır.

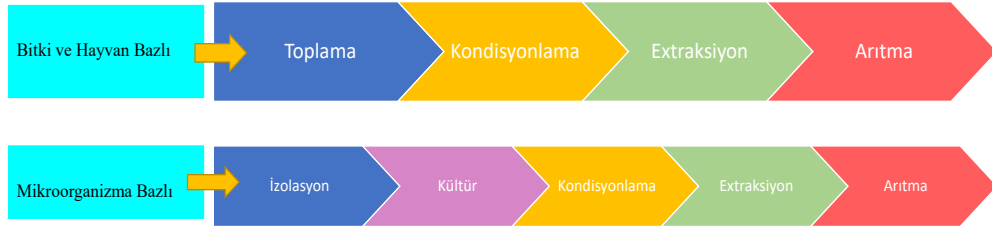
2.1.2.1.2. Doğal FlokÜlantlar

Kimyasal koagÜlant ve flokÜlantlar, maliyet etkinlikleri ve verimlilikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmakla birlikte, biyolojik olarak parçalanamayan yüksek hacimli çamur üretimi, çevre ve sağlık sorunlarına neden olur (Agunbiade vd., 2018). Daha çevre dostu olan biyokoagÜlantlar ve biyoflokÜlantlar bu riskleri en aza indirmek için alternatif olarak kullanışlıdır. Doğal flokÜlantlar; nişasta, reçine, aljinat (deniz yosunu) veya çeşitli bitki ve sebze tohumlarından elde edilen doğal organik maddelerdir. Fakat bunların molekül ağırlıkları sentetik flokÜlantlara göre çok düşük ve flokülasyon kabiliyeti daha zayıftır. Bu yüzden pratikte en çok kullanılanlar sentetik flokülantlardır. Doğal kökenli maddeler, 1 mg madde başına birkaç düzine grama eşit olan yüksek tüketim özelliğine sahiptir. BiyokoagÜlant kullanmanın sıkça bildirilen dezavantajlarından biri de arıtılmış suda bulunan organik maddenin artması, dolayısıyla mikrobiyal aktivitelerin artması ve daha ileri arıtma işlemleri gerektirmesidir. Organik maddenin varlığı, koagÜlasyon-flokÜlasyon sürecini takiben filtrasyon ünitesi için bir problem haline gelebilir. Yüksek organik madde, çoğunlukla membran filtrasyonu veya ters ozmoz kullanıldığında oluşan membranın biyolojik olarak kirlenmesini teşvik eder (Ang vd, 2015).

Bunlar esas olarak polisakkaritler ve organik kolloidlerdir. Polisakkaritler, patates nişastasından üretilen nişasta maddeleri olarak da bilinirler. Tutkal ve reçineler bazında oluşturulan organik kolloidler asit ortamında uygulanabilir, yüksek verimliliğe sahiptir, ancak çözünürlükleri ve uygulamaları sınırlıdır. BiyoflokÜlantlar, çevre dostu, biyolojik olarak parçalanabilir ve toksik olmaması nedeniyle son zamanlarda daha fazla dikkat çekmektedir (Salehizadeh ve Shojaosadati, 2001). Bitki bazlı biokoagÜlantlar, hayvansal ve mikroorganizma bazlı koagÜlantlara kıyasla çok daha kolay bulunabilirlikleri ve miktarları nedeniyle daha sık kullanılan bileşiklerdir (Saleem ve Bachmann, 2019).

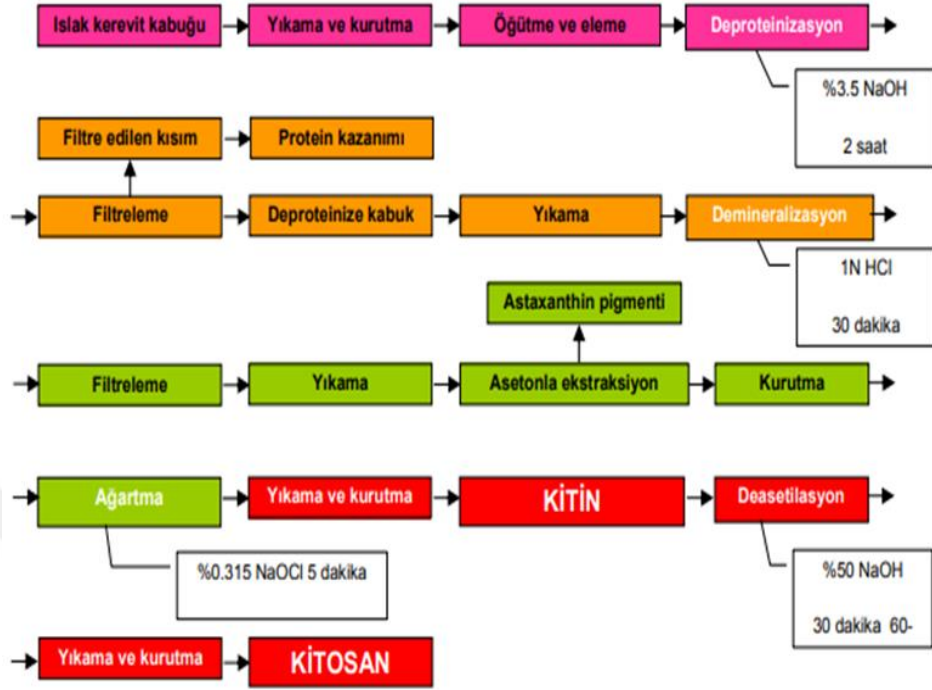
BiyokoagÜlantlar kullanılmadan önce hayvan, mikroorganizma veya bitkiden ekstraksiyon ve saflaştırma işlemleri yapılmalıdır. KoagÜlant üretiminde kullanılan mevcut ekstraksiyon yöntemleri, zaman alıcı olmaları ve içerdiği çok sayıda aşama nedeniyle ekonomik olmamaları nedeniyle önemli bir zayıflıktır. Bitki bazlı veya hayvan bazlı biyokoagÜlantların/biyoflokÜlantların hazırlama süreci toplama, şartlandırma

(yıkama ve kurutma gibi), ekstraksiyon ve saflaştırma süreçlerinden başlar. Mikroorganizma bazlı koagülantlar/flokülantlar, ekstraksiyon ve saflaştırma işlemlerine geçmeden önce kültürlenmeleri gerektiğinden çok daha uzun süre gerektirir.



Şekil 2.1. Biyokoagülant ve biyoflokülantların hazırlanma aşamaları (Kurniawan vd., 2022)

Biyokoagülantların hazırlama teknikleri ve optimum ekstraksiyon yöntemleri, çeşitli kaynaklara (hayvan, mikroorganizma ve bitki) göre farklılık gösterir (Şekil 2.1). Biyokoagülantların ekstraksiyonunda suyun kullanımı, ekstraksiyon verimini en üst düzeye çıkarmak için tuz ve asit ekstraksiyonu gibi halihazırda uygulanan tekniklerle daha da entegre edilebilir. Aktif biyokoagülasyon/biyoflokülasyon bileşiklerinin elementel bileşimleri farklı yöntemlere göre değişebileceğinden, ön arıtma ve ekstraksiyon yöntemleri, etkili bir uygulamada koagülasyon kapasitelerinde hayati bir rol oynamaktadır (Baptista vd, 2017). Biyokoagülantlar/biyoflokülantlar, çeşitli kaynaklardan (hayvan, mikroorganizma ve bitki) farklı ekstraksiyon ve saflaştırma yöntemleriyle elde edilir, bu da aktif koagüle edici bileşiklerin kalitesi ve verimi konusunda farklılıklara yol açar. Çitosan, aljinat gibi polisakkaritler ve pektin, çöktürme (saflaştırma) ve kurutmadan önce istenmeyen kısımları çıkarmak için yıkamaya ve sulu çözelti içinde çözücüler ile (sıcak veya soğuk) ekstraksiyona tabi tutulur. Şekil 2.2’de deniz canlılarının kabuklarından çitosan üretimi prosesine ait örnek bir akış şeması sunulmaktadır.



Şekil

2.2. Deniz canlılarının kabuklarından çitosan üretim prosesine ait akış şeması (Meyers vd., 1989)

Biyokoagülantlar ve biyoflokülantlar, organik, biyolojik olarak parçalanabilen ve su/atıksu arıtımında yüksek verimliliğe sahip canlıların doğal kaynaklarından elde edilebilir. Çevresel sistemler, biyoflokülant üretebilen çok sayıda mikroorganizma içerir. Biyokoagülantlar ve biyoflokülantlar olarak işlev gören yaygın kaynaklar bitki, hayvan ve mikroorganizmalardan elde edilmektedir. Biyokoagülantlarla ilgili olarak, bazı çalışmalar tohum (Kumar vd., 2016; Shan vd., 2017), kabuk (Zaidi vd., 2019), yapraklar (Rahim vd., 2019) çitosan (Ang vd., 2016) gibi bitki ve aljinat (Devrimci vd., 2012) gibi mikroorganizmaların kullanımını işaret etmektedir.

Nişasta, reçine, tutkal, jelatin ve aljinat (deniz yosunu) gibi doğal polimerler, köprü yapısı sentetik flokülantlar gibi fonksiyon göstererek floküle etme özelliğindedir. Kömür yıkama tesislerinde suyun temizlenmesi için ve içme suyu edilmesinde kimyasal değişime uğramış nişastalar kullanılabilir. Sakız, reçine gibi suda çözünmeyen polisakaritler iyonik karakterleri olmadığından geniş bir pH spektrumunda etkili bir flokülanttır. Tanin grubu kompleks polisakaritler de endüstriyel atık ve lağım sularının temizlenmesinde kullanılmaktadır. Genel olarak hepsi iyonik olmayan bir yapıdadır fakat kimyasal işlemlerle bu flokülantlara anyonik veya katyonik özellikler kazandırılabilir.

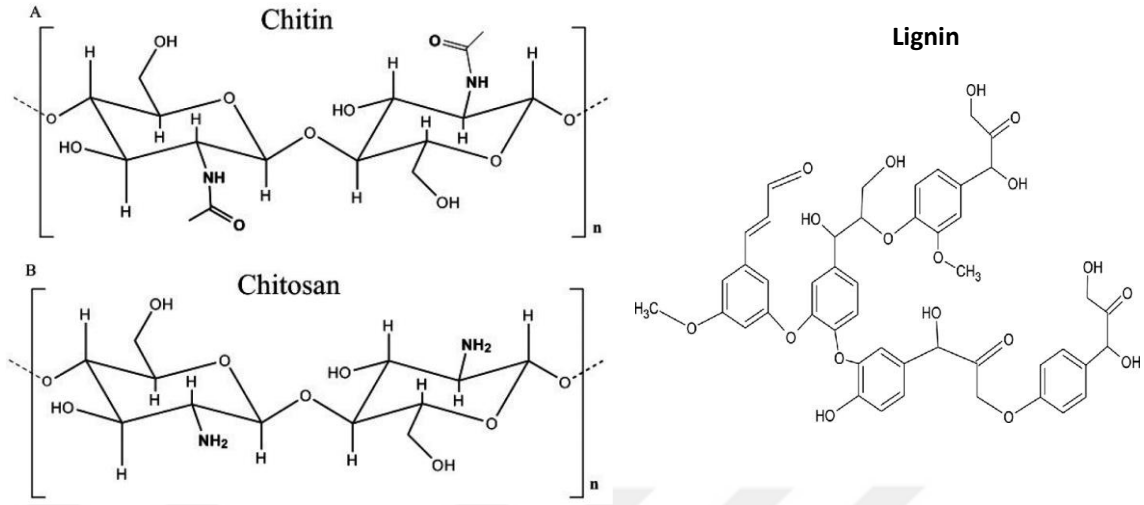
Tutkal ve jelatinler gibi hayvan dokularından türemiş proteinli maddelerin anyonik ve katyonik grupları vardır ve bunlar hemen her çeşit katıyı floküle edebilmektedirler. Ancak pH ve iyonik kuvvetlerden çabuk etkilenirler. Sodyum aljinat deniz yosunundan türemiş bir polisakkarittir ve içme sularının temizlenmesinde, kalsiyum aljinat ise ağır sulardaki yabancı maddelerin çöktürülmesinde kullanılmaktadır. Çitosan, yengeç, ıstakoz, karides gibi eklem bacaklıların kabuklarında bulunan kitinin deasetilasyonu ile elde edilen bir polimerdir. Ayrıca bazı mantar ve bakterilerin hücre duvarlarında, böceklerin iskeletinde ve doğada selülozdan sonra en yaygın polimer olan kitinin deasetilasyonu ile meydana getirilen polimerlere çitosan ismi verilir. Çitosan adsorbent özellikleri sebebiyle birçok alanda kullanılır. Endüstriyel atıklarda bulunan zararlı ağır metallerin bu madde ile uzaklaştırılması sağlanır. Çitosan, biyoyumlu ve tehlikeli olmayan, biyolojik olarak parçalanabilen Dünya’da pozitif olan tek biyopolimerdir. Kitinin alkali deasetilasyonu ile elde edilen çitosan, doğal polisakkaritler arasında benzersiz özelliklere sahiptir. Asetilasyon derecesi ve moleküler ağırlık, çitosan’ın performansı ve koagülasyon mekanizması üzerinde kritik bir etkiye sahiptir. Yükler, deasetilasyon dereceleri değiştirilerek kontrol edilebilir ve çitosan, bir amfolit veya polielektrolit olarak kabul edilebilir (Kaur ve Dhillon, 2014). Bu durum çitosan ana polimerinde bulunan yük yoğunluğunu belirleyen ve yük nötralizasyonunu doğrudan etkileyen fonksiyonel gruplardan $-NH_2$ sayısını belirler. Çitosanın moleküler ağırlığı, köprüleme ve süpürme koagülasyon mekanizmalarını etkileyen sulu sistemdeki polimer zincirinin morfolojisini ve düzenini etkiler (Ang ve Mohammad, 2020). Daha yüksek derecede deasetilasyon ve moleküler ağırlık, daha büyük çitosan koagülasyon kabiliyeti ile sonuçlanır. Yüksek moleküler ağırlıklı biyoflokülantlar, düşük moleküler ağırlıklı olanlara kıyasla daha güçlü köprülere, daha fazla adsorpsiyon alanına ve daha yüksek flokülasyon aktivitesine sahiptir (Chen vd., 2017).

Kitin ($C_8H_{13}O_5N$)_n doğal olarak birçok yerde bulunan, beta 1,4 bağıyla bağlı N-asetil glikosaminin uzun zincirli polimeridir. Mantar hücre duvarının, kabuklular (yengeç, ıstakoz, karides gibi) ve karıncalarla kelebeklerin dahil olduğu böcekler gibi eklem bacaklıların dış iskeletini oluşturan karbonhidrattır. Çitosan ile kıyaslanınca kitinin uygulamaları oldukça sınırlıdır, çünkü; yapı olarak selüloza benzese de kimyasal olarak inerttir (Agnihotri vd., 2004). Kitinin çözünürlüğü oldukça sınırlıdır. LiCl,

hegzafloroaseton, hegzafloro-2-propanol ve dimetilasetamit gibi toksik özeliği yüksek çözücülerde çözünür. Bu kitinin endüstriyel uygulamalarda kullanımını kısıtlayan en önemli faktördür.

Lignin tüm bitkilerin önemli bir bileşenidir dolayısıyla muazzam bir yenilenebilir hammadde kaynağını temsil eder. Piyasada bulunan lignin esas olarak biyoetanol ve kağıt endüstrisi tarafından üretilmekte olup, hedeflenen değerli ürün olan selülozun ekstraksiyonu sırasında oluşan bir yan ürün olarak işlenmektedir. Ligninin yapısı karmaşıktır ve karakterizasyonu zordur. Ligninin tam karakterizasyonu için fonksiyonel grup sayısının yanı sıra monomer oranının ve molekül ağırlığının da belirlenmesi gerekir.

Lignin, doğada selülozdan sonra en çok bulunan doğal polimerdir. Bitkilerin odunsu yapısında bulunan selüloz liflerinden oluşan toksik olmayan çimentolaştırıcı madde matrisidir. Ligninin temel kimyasal fenilpropan birimleri (öncelikle siringil, guaiasil, p-hidroksi fenol) bir dizi bağlantıyla birbirine bağlanarak çok güçlü bir yapı oluşturur. Lignine yüksek polarite kazandıran farklı şekillerde bağlanmış hidroksil, metoksil ve karbonil fenilpropan birimlerinin rastgele ürün grubundan oluşan aromatik, üç boyutlu ve çapraz bağlı fenol polimeridir (Carrier vd., 2011; Mohan vd., 2006). Lignin yoğun olarak dış tabakada bulunur. Yapısal sertlik, su geçirmezlik, mikrobiyal saldırılara karşı koruma ve polisakkaritlerin bağlarını bir arada tutmaktan sorumludur. Lignin yüzdesi çimde %17-24, iğne yapraklı ağaçlarda %23-33, yapraklı ağaçlarda %16-25 arasında değişebilir. Lignoselülozik biyokütlede lignin yüzdesi yaklaşık %40'tır. Fiziksel olarak selüloz mikrofibrilleri hemiselüloz ile kaplanmıştır, lignoselülozik biyokütlenin boş kısımları lignin ile doldurulmuştur. Lignin, hücre duvarı içindeki selüloz ve hemiselüloz arasında bağlayıcı rolü oynar (Lee vd., 2014). Ligninin spesifik yapısı biyokütle kaynağıyla değişebilir ve ekstraksiyon yöntemine bağlı olarak farklılıklar gösterebilir (Pandey 1999; Mohan vd., 2006). Şekil 2.3' te çitosan, kitin ve lignin moleküllerinin temel yapıları sunulmaktadır.



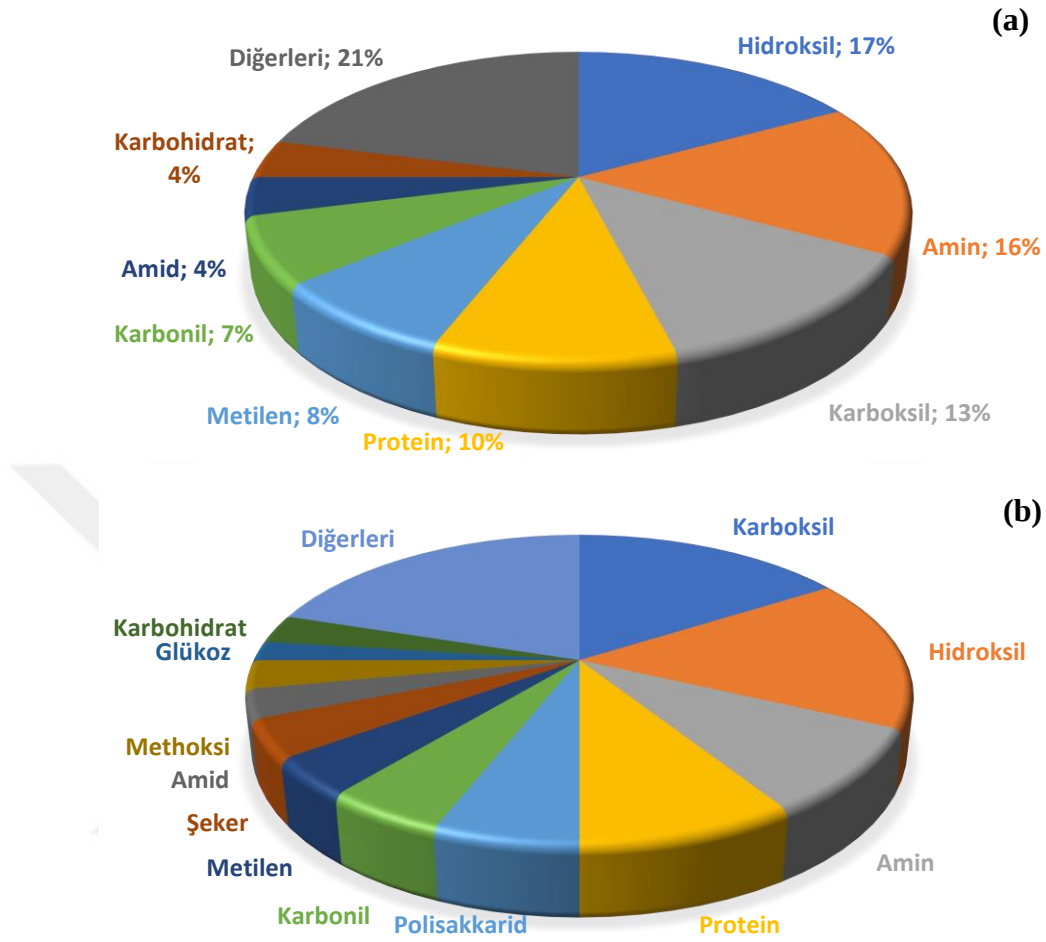
Şekil 2.3. Kitin, çitosan ve lignin' in molekül yapısı (Bhalkaran ve Wilson, 2016)

2.1.2.1.2.1 Biyokoagülant ve biyoflokülantın yapısı

Biyokoagülantlar/biyoflokülantlar, hayvan, mikroorganizmalar ve bitki gibi çeşitli kaynaklardan ekstrakte edilebilir. Bununla birlikte, bu kaynakların biyokoagülant/biyoflokülant olarak işlev görecektir önemli özellikleri, kimyasal bileşikleridir (Kurniawan vd, 2021b). Birçok araştırma, polisakaritlerin , protein polimerlerinin ve hidroksil ve karboksil grupları gibi bazı fonksiyonel grupların biyokoagülant ve biyoflokülantı yapılandırdığından bahsetmiştir (Ang ve Mohammad, 2020 ; Hasan vd., 2020). Bu bileşikler veya fonksiyonel gruplar, doğal koagülantların aktivitesine katkıda bulunur. Ayrıca, pozitif yüklü fonksiyonel gruplardaki artış, negatif yüklü asılı partiküllerle (çoğunlukla su/atık suda gözlenen) daha fazla etkileşime izin vererek, doğal koagülantların bağlanma yeteneklerini geliştirir. Çizelge 2.1, koagülasyon/flokülasyon performansını artırabilecek hayvan, mikroorganizma ve bitki bazlı biyokoagülantlar/biyoflokülantların ayrıntılı bileşiklerini özetlemektedir. Biyokoagülantlar için ana mekanizma yük nötralizasyonu iken, biyoflokülant için olan polimer köprülemedir. Flokülasyon proseslerine en fazla katkıda bulunan bileşikler Şekil 2.4' te özetlenmiştir. Koagülasyon/flokülasyon prosesinin verimliliği, koagülant/flokülantın aktif bileşiklerinden etkilenir.

Çizelge 2.1. Biyokoagülantlar/biyoflokülantlardaki bileşikler/fonksiyonel gruplar (Kurniawan vd, 2022)

Sınıflandırma	Tür	Bileşikler/Fonksiyonel Gruplar	Verim (%)	Mekanizma	Kaynak
Hayvan bazlı	Demineralize karides atığı	Amin grubu-Kitin %36,95-Protein %45,5	Organik madde %80 Bulanıklık >90		Frantz vd,2020
	Karides (kabuk)	Amin ve Hidroksil grubu	Yağ %96.3	Yük nötralizasyonu Adsorpsiyon Köprüleme	Hosny vd,2016
	<i>Achatinoidea</i> sp . (kabuk)	Amin, Hidroksil, Metilen grubu- Protein %42	TSS %99	Yük nötralizasyonu Köprüleme	Menkiti ve Ejimofor, 2016
	Çitosan	Amin ve Karboksil grubu	COD %90.14 Renk %76.2	Yük nötralizasyonu Köprüleme	Momeni vd,2018
	Kömürleşmiş Çitosan	Amin, Karboksil ve Hidroksil grubu		Yük nötralizasyonu	Vigneshvaran vd,2020
Mikroorganizma bazlı (yosun)	<i>Sargassum</i> sp	Karbonil, Karboksil, Hidroksil ve Metilen grubu	Renk %96	Yük nötralizasyonu	Vijayaraghavan ve Shanthakumar,2016
Mikroorganizma bazlı (bakteri)	<i>Bacillus cereus</i>	Amino ve Karboksil grubu Karbonhidrat %16,99-Protein %83,1	Bulanıklık %80.7	Yük nötralizasyonu	Arafa vd,2014
	<i>B. velezensis</i>	Glikoz-Ramnoz-Ksiloz	FA %88	Yük nötralizasyonu Köprüleme	Hasan vd,2021
Mikroorganizma bazlı (Mantarlar)	<i>A. niger</i>	Karboksil ve Hidroksil grubu Karbonhidrat %66.8-Protein %31.4	Bulanıklık %63	Köprüleme	Aljoobari vd,2014
Bitki bazlı	<i>L. royleana</i> (tohum)	Karbonil, Karboksil, Hidroksil, Keton ve Metilen grubu- Polisakkaritler %45.25 Protein %25.60	Surfactan %20.6 COD %87.75	Adsorpsiyon Köprüleme	Besharati Fard vd, 2021
	<i>Alyssum</i> sp. (<i>müsilaj</i>)	Karbonil, Karboksil, Hidroksil ve Metilen grubu	Bulanıklık %96.25	Köprüleme	Fard vd,2021
	<i>Aloe Vera</i>	Karbonil, Hidroksil ve Metil grubu	COD %32.95 Bulanıklık %82.78	Köprüleme	Lim vd,2021
	<i>Pirinç nişastası</i>	Aldehit, Karboksil, Ester ve Keton grubu-Selüloz-Lignin	TSS %84	Köprüleme	Teh vd,2014



Şekil 2.4. Flokülasyon prosesine katkıda bulunan bileşikler (Kurniawan vd, 2022)

Hidroksil grubu, biyokoagülantlarda koagülasyon sürecine en fazla katkıda bulunan fonksiyonel grup/bileşik olup, bunu amin ve karboksil grupları ve protein takip eder. Hidroksil ve karboksil grupları, biyokoagülantlarda bulunan iyonize grubu temsil eder (Bouaouine vd, 2018). Hidroksil ve karboksil grupları, koagülasyon işlemi sırasında salınabilir, bu da pH ve biyokoagülant dozuna bağlı olarak sistemde pozitif yüklü biyokoagülant partikülü ile sonuçlanır (Johnson vd, 2019). Biyokoagülant tarafından üretilen pozitif yüklü parçacıklar, yükün nötralizasyonunu kolaylaştırır ve bu biyokoagülant ile ilgili araştırmaların %65'inin belirttiği mekanizmaları doğrulamaktadır. Amin grupları, düşük ve nötr pH'da biyokoagülantta pozitif fonksiyonel grup olarak hareket eder. Bir bileşikteki amin grubunun yüksek bileşimi,

kolloidal süspansiyonu kararsızlaştırarak yük nötralizasyon mekanizması yoluyla koagülasyon sürecini kolaylaştırabilen yüksek bir pozitif zeta potansiyeli göstermektedir (Kumar vd, 2017). Protein, yüksek moleküler ağırlığa sahip ve birçok katyonik fonksiyonel gruptan oluşan karmaşık bir bileşiktir (Taiwo vd, 2020). Protein pozitif yüklü fonksiyonel gruplar sağlayarak veya partiküller arası köprüleme yoluyla süspansiyonlar arasında kuyruk oluşturarak aglomerasyon sürecini kolaylaştırır. Adsorpsiyon, yük nötralizasyonu veya köprüleme mekanizmaları için bir ara mekanizma olarak kabul edilmektedir (Hosny vd, 2016; Miyashiro vd, 2021).

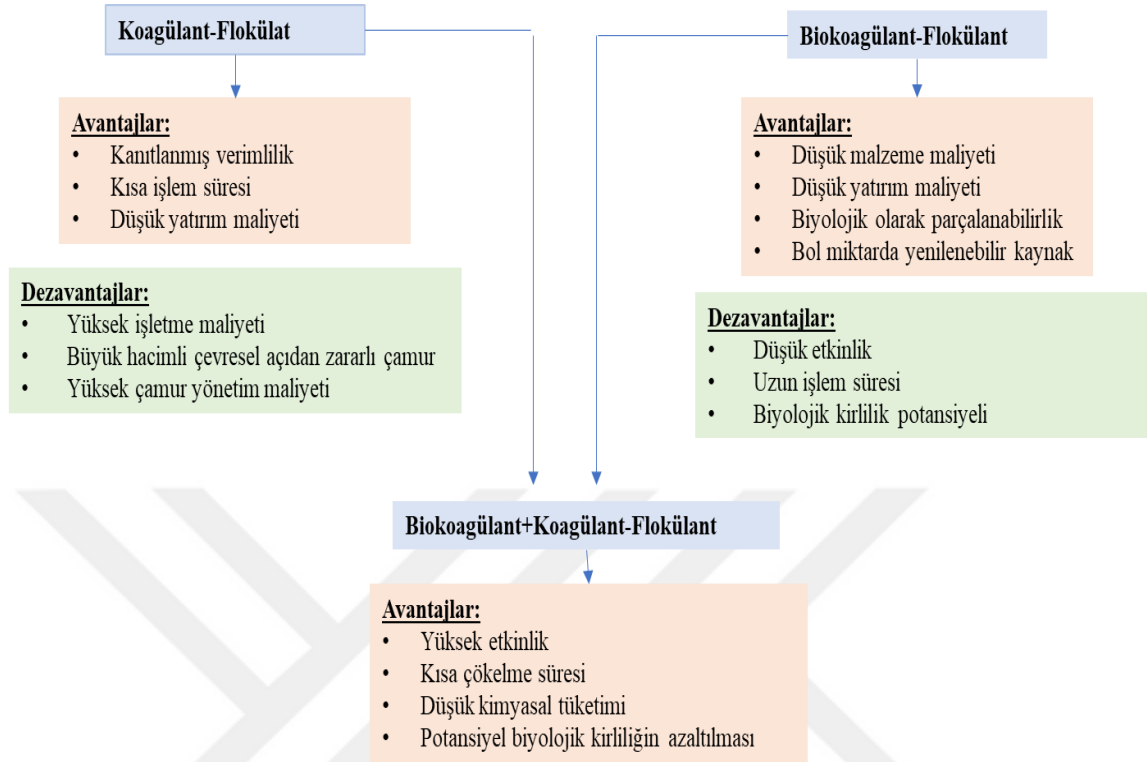
Karboksil grubu, biyoflokülanlarda flokülasyon sürecine katkıda bulunan en çok bahsedilen fonksiyonel grup/bileşik olup, bunu hidroksil ve amin grupları ve protein takip etmektedir. Köprüleme, biyoflokülant kullanılarak flokülasyon sırasında meydana gelen en çok bahsedilen mekanizmadır. Diğer bazı çalışmalar da yük nötralizasyonu, yama flokülasyonu ve adsorpsiyon bildirilmiştir. Protein, biyoflokülanlarda belirgin bir yüksek moleküler ağırlık sergiler. Yüksek moleküler ağırlık, bir parçacığı diğerine bağlayarak parçacıklar arası köprü oluşturmayı kolaylaştırır (Igwegbe vd, 2021). Biyoflokülanlarda karboksil, hidroksil ve amin gruplarının varlığı, daha büyük bir aglomerat oluşturarak, süspansiyonun toplanmış partiküllere daha fazla bağlanmasını kolaylaştırır (Bhalkaran ve Wilson, 2016). Bu fonksiyonel gruplar, daha da büyük bir aglomerat oluşturmak için önceden oluşturulmuş aglomeratların tutunma alanını da genişletebilir. Biyokoagülanlara benzer şekilde, hidroksil ve karboksil grupları süspansiyonda iyonlaştırılabilir, böylece yük nötralizasyonunu gerçekleştiren pozitif yüklü bir biyoflokülant partikülü serbest bırakılır (Bouaouine vd, 2018). Ek olarak, bir biyoflokülant kullanılarak flokülasyon sırasında bahsedilen adsorpsiyon mekanizmaları da, biyoflokülanın iki veya daha fazla önceden oluşturulmuş aglomeratların bağlanmasını veya parçacıkların oluşan aglomeratlara daha fazla bağlanmasını kolaylaştırdığı ara süreçler olarak kabul edilir (Hosny vd, 2016 ;Miyashiro vd, 2021). Bu mekanizma, karmaşık aglomerat oluşum süreçlerini etkileyen çeşitli faktörlere bağlı olarak köprüleme veya yama flokülasyon mekanizmalarına kadar uzanabilir.

Sonuç olarak, koagülasyon-flokülasyon sürecinde yer alan mekanizma, biyokoagülanlar/biyoflokülanlar kullanıldığında da aynıdır; ancak etkileşime giren bileşikler, fark yaratanlardır. *M. oleifera* gibi pozitif yüklü biyokoagülant, çoğunlukla

koagülasyon işlemi sırasında yüzeyinde alüm gibi davranan birçok fonksiyonel grubun varlığından oluşur. *Trigonella foenum-graecum* gibi negatif yüklü bir biyokoagülant, çökmeyi süpürme koagülasyonu mekanizması aracılığıyla gerçekleştirebilir. Pozitif yüklü biyoflokülant, yük nötralizasyonu veya köprüleme mekanizmaları gerçekleştirerek sürece yardımcı olabilirken, negatif yüklü biyoflokülant, köprüleme veya yama flokülasyonu mekanizmalarıyla sürece yardımcı olur. Biyoflokülantlar, partiküller arası etkileşimi kolaylaştıran yüksek moleküler ağırlıklı bir bileşenin varlığından dolayı köprüleme mekanizmaları gerçekleştirebilir. Biyokoagülat/biyoflokülant türü ile çalışma mekanizması arasındaki ilişki, karmaşık parçacık etkileşimi nedeniyle genelleştirilemez (Kurniawan vd., 2022).

2.1.2.1.3. Konvansiyonel Flokülantla Birlikte Biyoflokülant Kullanımı

Biyokoagülant ilavesi, potansiyel tehlikelerini ve toplam maliyetini azaltmak için metal bazlı geleneksel koagülant kullanım miktarını azaltmaya yardımcı olur (Huang vd, 2015). Bir metal koagülantın tek uygulaması ayrıca daha büyük hacimde biyolojik olarak parçalanamayan çamura ve arıtılmış suyun çözünmüş katı içeriğinde artışa yol açar (Gandiwa vd, 2020 ; Yang vd, 2021). Bireysel bir biyokoagülantın daha düşük sedimentasyon verimliliğine sahip olduğu (Gandiwa vd, 2020) ve sonraki bir arıtma ünitesi olarak membran filtrasyonu veya ters ozmoz uygulanırsa biyolojik kirlenmeye katkıda bulunduğu rapor edilmiştir (Ang vd, 2015). Konvansiyonel koagülant ve biyokoagülantı birlikte kullanmak, bahsedilen her iki bileşiğin olumsuz yönlerinin üstesinden gelmek için bir stratejidir. Bu kombinasyon ayrıca, süreci hızlandırma potansiyeline de sahiptir (Shamsnejati vd, 2015). Şekil 2.5, her bir koagülant/flokülant türünün avantajlarını ve dezavantajlarını ve her iki türün birleştirilmesinin avantajlarını özetlemektedir.



Şekil 2.5. Flokülant ve koagülantların ardışık kullanımının avantaj dezavantajları (Kurniawan vd., 2022)

Biyokoagülantlar, arıtma verimliliğini artırmanın yanı sıra, flokülasyon sürecini hızlandırmaya, yük nötralizasyonu ve köprüleme mekanizması yoluyla birincil koagülant tarafından oluşturulan aglomeratları güçlendirmeye de yardımcı olabilir (Ang ve Mohammad, 2020). Hidroksit çökelekleri oluşturan geleneksel koagülantların aksine, biyokoagülantlar, koagülasyon sürecini esas olarak polimerik yapıları ve yüklü fonksiyonel grubu aracılığıyla gerçekleştirir (Ang ve Mohammad, 2020). Elektropozitif konvansiyonel koagülantlara benzer şekilde, pozitif yüklü biyokoagülantlar elektronegatif partikülleri nötralize eder, aglomerasyonu sağlamak için zeta potansiyellerini azaltır ve sedimantasyonu iyileştirir (Gandiwa vd, 2020). Biyoflokülantlar bir kimyasal koagülant ile de beraber kullanılabilir. Çizelge 2.2, bu konu ile ilgili bazı çalışmaları özetlemektedir. Çizelgedeki çalışmalarda, konvansiyonel koagülantların veya biyokoagülantların birlikte kullanımının tek başına uygulanmasından daha iyi performans gösterdiği ifade edilmektedir. Aziz ve Sobri (2015)'da bir konvansiyonel koagülanttan sonra bir biyokoagülant ekleyerek daha iyi bir koagülasyon performansının elde edildiğini

bildirmiştir. Bu çalışma da 2 g/L PAC' e koagülant yardımcısı olarak eklenen 6 g/L doğal sago gövde nişastası, renk, askıda katı maddeler ve bulanıklık açısından tek başına 3,1 g/L PAC' den daha iyi koagülasyon performansı göstermiştir. Bu mekanizma aynı zamanda mükemmel arıtma verimi elde etmek için gereken kimyasal koagülant miktarını da önemli ölçüde azaltmıştır. Yüksek verim performansı, farklı özelliklere sahip daha geniş bir partikül yelpazesini koagüle etmek için olası mekanizmaların varyasyonunu yaratan, birlikte kullanılan koagülantlardaki özelliklerin değişkenliği ile ilgilidir (Gandiwa vd, 2020).



Çizelge 2.2. Konvansiyonel koagülanlar ve biyokoagülanların kombinasyonu üzerine çalışmalar (Kurniawan vd., 2022)

Koagülanlar		Atık su	Deneysel Koşullar	Optimum Koşullar	Verim	Kaynak
Doğal	Konv.					
<i>E. prolifera</i> polisakkaritleri	PAC	Kaolin süspansiyonu + hümik asit	Hızlı karıştırma: 200 rpm, 1 dk Yavaş karıştırma: 40 rpm, 15 dk Çöktürme: 20 dk	pH 8,19-8,43 10 mg/L PAC + 0,3 mg/L EP	%89 çözünmüş organik karbon (DOC) = %52	Zhao vd. (2020)
<i>E. prolifera</i>	PAC	CuO NPs- HA sentetik su	Hızlı karıştırma: 200 rpm, 2 dk Yavaş karıştırma: 40 rpm, 15 dk Çöktürme: 30 dk	0,3 mg/L EP + 4 mg/L PAC	Bulanıklık = %95	Luo vd. (2018)
Gıda atığı biyokömürü	PAC	3 mg/L bakır çözeltisi	5 dk karıştırma 30 dk çöktürme	0,6 g/L FWB + 20 mg/L PAC	Bakır giderme>%99. 6	Yang vd. (2021)
Çitosan	PAC	Kaolin süspansiyonu (75 U)	Hızlı karıştırma: 200 rpm, 5 dk Yavaş karıştırma: 50 rpm, 15 dk Çöktürme: 40 dakika	pH 3'te 1 mg/L çitosan +5 mg/L PAC	Bulanıklık giderme = %68,4	Ma vd. (2016)
<i>M.oleifera</i> ve <i>Kaktüs</i> <i>Opuntia</i>	Alüm	Arıtma tesisinden gelen ham su	Hızlı karıştırma: 200 rpm, 2 dk Yavaş karıştırma: 20 rpm, 30 dk Çöktürme: 30 dk	0.33:0.33:0.33 şap, <i>M.</i> <i>oleifera</i> ve <i>C. Opuntia</i> <i>kom. oranı ile 45</i> <i>mg/L'lik pıhtılaştırıcı</i> <i>dozajı</i>	Bulanıklık giderme = %92,3	Gandiwa vd. (2020)

2.2. Kırmızı Çamur

Bayer prosesi ile alümina ekstraksiyonu yapılırken, yüksek sıcaklık ve basınçta sodyum hidroksit ile boksitin parçalanmasından sonra üretilen boksit kalıntısı kırmızı çamur olarak bilinir. Araştırmalar, kırmızı çamurun kimyasal ve fiziksel özelliklerinin cevher kaynaklarına, yani boksit kaya mineralojisine ve arıtma süreçlerine bağlı olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, genel olarak kırmızı çamur, geniş özgül yüzey alanına sahip ince parçacıklardan oluşmaktadır (Liu vd., 2014). Kırmızı çamurun ana bileşenleri Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , CaO ve Na_2O ile eser miktarda Cr, Cu, Pb, Ba, Sn, As, Hg, V, Ni ve Zn'dir (Arslan vd., 2015; Hua vd., 2017; Liu vd., 2014; Mymrin vd., 2017) ve pH'nın 9 ila 13 arasında değiştiği bildirilmektedir (Hua vd., 2017; Trumpus., 2020). Dünyadaki bazı tesisler için kırmızı çamurun ana kimyasal bileşimi Çizelge 2.3'te sunulmaktadır. Genel olarak, Bayer prosesinden elde edilen kırmızı çamurun ana mineralojik bileşenleri gibsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$), böhmit ($\gamma\text{-AlOOH}$), hematit (Fe_2O_3), götit ($\text{FeO}(\text{OH})$), kuvars (SiO_2), anataz (TiO_2), rutil (TiO_2) ve kalsit (CaCO_3)'tir (Sutar vd., 2014). Bir ton alümina üretimi için 2-3 ton boksit cevheri kullanılmaktadır. Ayrıca yan ürün olarak 1-2,5 ton kırmızı çamur atığı oluşmaktadır. Boksit cevherinin tenörüne ve alümina rafinerisinin coğrafi konumuna bağlı olarak kalıntı miktarı değişir. 2018'de küresel yıllık üretilen boksit kalıntısı 209 milyon tondur (Patil ve Thorat, 2022).

Çizelge 2.3. Çeşitli ülkelerdeki alümina tesislerinde üretilen kırmızı çamurların kimyasal kompozisyonları (Sutar vd., 2014)

Ülke	Tesis	Kaynak	Ana Bileşenler (Ağ %)					
			Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	SiO_2	Na_2O	CaO
İtalya	Eurallumina	Sglavo vd., (2000)	35.2	20	9.2	11.6	7.5	6.7
Türkiye	Seydişehir	Altundoğan vd., (2002)	36.9	20.4	4.9	15.7	10.1	2.2
İngiltere	Alcan	Srikanth vd., (2005)	46	20	6	5	8	1
Fransa	Al. Pechiney	Pera vd., (1997)	26.6	15	15.7	4.9	1.02	22.2
Kanada	Alcan	Vachon vd., (1994)	31.6	20.6	6.2	8.8	10.26	1.6
Avustralya	Awaak	Snars ve Gilkes, (2009)	28.5	24	3.1	18.8	3.4	5.26
Brezilya	Alunorte	Snars ve Gilkes, (2009)	45.6	15.1	4.3	15.6	7.5	1.16
Almanya	Aosg	Snars ve Gilkes, (2009)	44.8	16.2	12.3	5.4	4	5.2
İspanya	Alcoa	Snars ve Gilkes, (2009)	37.5	21.2	11.4	4.4	3.6	5.5
Amerika	Rmc	Snars ve Gilkes, (2009)	35.5	18.4	6.3	8.5	6.1	7.73

Alümina tesislerinde çözünmeyen kırmızı çamuru sodyum alüminat çözeltisinden ayırmak için flokülantlarla birlikte tikinerler kullanılır. Geleneksel tikinerlerden çıkan kırmızı çamur bulamacının katı konsantrasyonu ağırlıkça %30-50 aralığındadır. Buradan tikinerlerin yüksek katı içerikli kek üretmediklerini ve bu nedenle kırmızı çamur bulamacının çevreye doğrudan atılmasından önce etkili bir filtrasyon işleminin gerekli olduğu görülmektedir. Vakum veya basınçlı filtrasyon gibi mekanik filtrasyon ekipmanı, suyu tortudan uzaklaştırmak ve kuru, katı bir kek üretmek için kullanılır. Geleneksel olarak, kırmızı çamurdan suyun uzaklaştırılmasında vakum filtrasyonu kullanılmaktadır, ancak 0,4-0,8 bar'a kadar sınırlı bir basınç farkı üzerinde çalışılabilmekte ve ağırlıkça %65 (maksimum) nihai kek katı içeriği üretebilmektedir. Üretilen kek kamyonlarla bertaraf alanına taşınır. Taşıma sırasında, katı bir kıvamda görünen kırmızı çamur keki, tipik reolojik özelliği olan tiksotropik özelliğinden dolayı tekrar sıvılaşarak yapışkan bir kek haline gelir. Bu özellik, zayıf yığın karakteristiğine yol açar ve verimli bir şekilde işlenmesini engeller. Filtrelenmiş kekin katı içeriği önemli ölçüde yüksekse (ağırlıkça > %72-75), o zaman tiksotropik davranış kaybolur ve filtrelenmiş kek, kamyonlar veya mobil istifleyiciler tarafından verimli bir şekilde bertaraf alanına taşınabilir (Patil ve Thorat, 2022).

Kırmızı çamur yüksek alkalinitesi nedeniyle, onu güçlü bir çevresel kirletici yapan, dünya çapındaki alümina üretim tesisleri için önemli bir sorundur. Kırmızı çamurun susuzlaştırılması barajın ömrünü arttırmak ve alkali metaller içeren suyu işletmeye geri dönüştürmek gibi avantajlar sağlamaktadır. Daha verimli bir kırmızı çamur susuzlaştırma prosesi, bu kalıntının güvenli bir şekilde bertaraf edilmesi için sürdürülebilir ve ekonomik bir alternatiftir, çünkü daha iyi bir katı-sıvı ayrımı sağlar ve sonuç olarak nihai bertarafa gönderilen atık hacmini azaltır ve proses suyu geri kazanımını artırır. Böylece, daha küçük bir depolama alanı ihtiyacı, daha fazla stabilite, alkali atık suyun en aza indirilmesi ve toprak veya yeraltı suyu kirlenme riskinin daha düşük olması gibi önemli avantajlar sağlar ve çevre üzerindeki etkiyi azaltır. Özellikle kırmızı çamurla ilgili olarak, susuzlaştırma, tortuda bulunan NaOH' nin bir kısmının geri kazanılmasına izin verir.

Kırmızı çamurun bertarafı veya değerlendirilmesi için çevre dostu ve uygun maliyetli alternatif yöntemler bulmak için çalışmalar yapılmaktadır (Arslan vd., 2015;

Hua vd., 2017; Liu vd., 2014; Mymrin vd., 2017). Arslan vd. (2015) tarafından Seydişehir kırmızı çamuru XRF, XRD, TG/DTA, IR, SEM/EDX, BET ve PSD analizlerine tabi tutularak fiziksel ve kimyasal özellikleri karakterize edilmiştir ve kayda değer oranlarda Fe, Al, Ti içerdiği bildirilmiştir. Bu araştırmanın asıl amacı, kırmızı çamurdan suyu daha etkin bir şekilde uzaklaştırarak, mevcut barajın ömrünü arttırmak olmuştur. Bu çalışmada, filtreleme yöntemi sonucu kırmızı çamurun su oranı %70'den %30'a indirilmiştir. Franca vd. (2018), anyonik ve katyonik polimerlerin kırmızı çamurun yoğunlaştırılması ve filtrasyonu üzerindeki etkisini değerlendirerek, polimer tipinin susuzlaştırma verimliliği ve kek üzerinde güçlü bir etkisi olduğunu belirlemişlerdir. Bu çalışmada, katı madde konsantrasyonu %10-30 arasında değişen pulp'tan katı içeriği %57-63 arasında değişen koyulaştırılmış artık elde edilmiştir. Ancak, floküle edilmiş pulpta malzemenin ince granülometrisine bağlı olarak yüksek bulanıklık gözlenmiştir. Bu nedenle, yeterli özelliklere sahip atıkların üretilmesi için tamamlayıcı bir susuzlaştırma işlemine ihtiyaç duyulabileceği ifade edilmiştir. Daha temiz filtre, suyun doğrudan geri dönüştürülmesine ve endüstriyel tesiste yeniden kullanılmasına olanak tanıyacağından, kuru istiflemeye uygun düşük nemli kekler üretmek için farklı polimer karışımlarının (poliakrilamidler ve hidrokamatlar veya poliakrilamidler ve doğal düşük molekül ağırlıklı polimerler) kullanılması önerilmiştir. Trampus ve Franca (2020), farklı moleküler ağırlıklara ve yüzey yük yoğunluklarına sahip farklı türdeki polimerlerin kırmızı çamur susuzlandırma performansını değerlendirerek, polimer karışımlarının, tek bir polimerin kullanıldığı susuzlaştırma işlemiyle karşılaştırıldığında macun özelliklerine ulaşarak, sıvı fazın kalitesini (taşma) ve sediman statik akma stresini (sediment kohezyonu) arttırmada önemli bir rol oynayabileceğini belirlemişlerdir.

Üretilen yüksek miktardaki bu atık malzemenin değerlendirilmesi de önem taşımaktadır. Kırmızı çamur yol inşaatında dolgu maddesi olarak kullanılabilir. Ayrıca parke taşı olarak renkli beton üretiminde kullanılabileceği belirlenmiştir (Kılıç vd., 2011). Tek başına tehlikeli bir atık olan kırmızı çamur, kent mobilyası üretiminde kullanılabilmektedir (Kılıç vd., 2013). Test sonuçlarına göre tek başına tehlikeli atık olan kırmızı çamurun inşaat malzemeleri üretiminde kullanılabileceği, kırmızı çamurla üretilen yapı malzemeleri tehlikeli madde içermediğinden Türkiye'de atıkların düzenli depolanmasına ilişkin yönetmelik şartlarına uygunluğu belirlenmiştir (Kılıç vd., 2014).

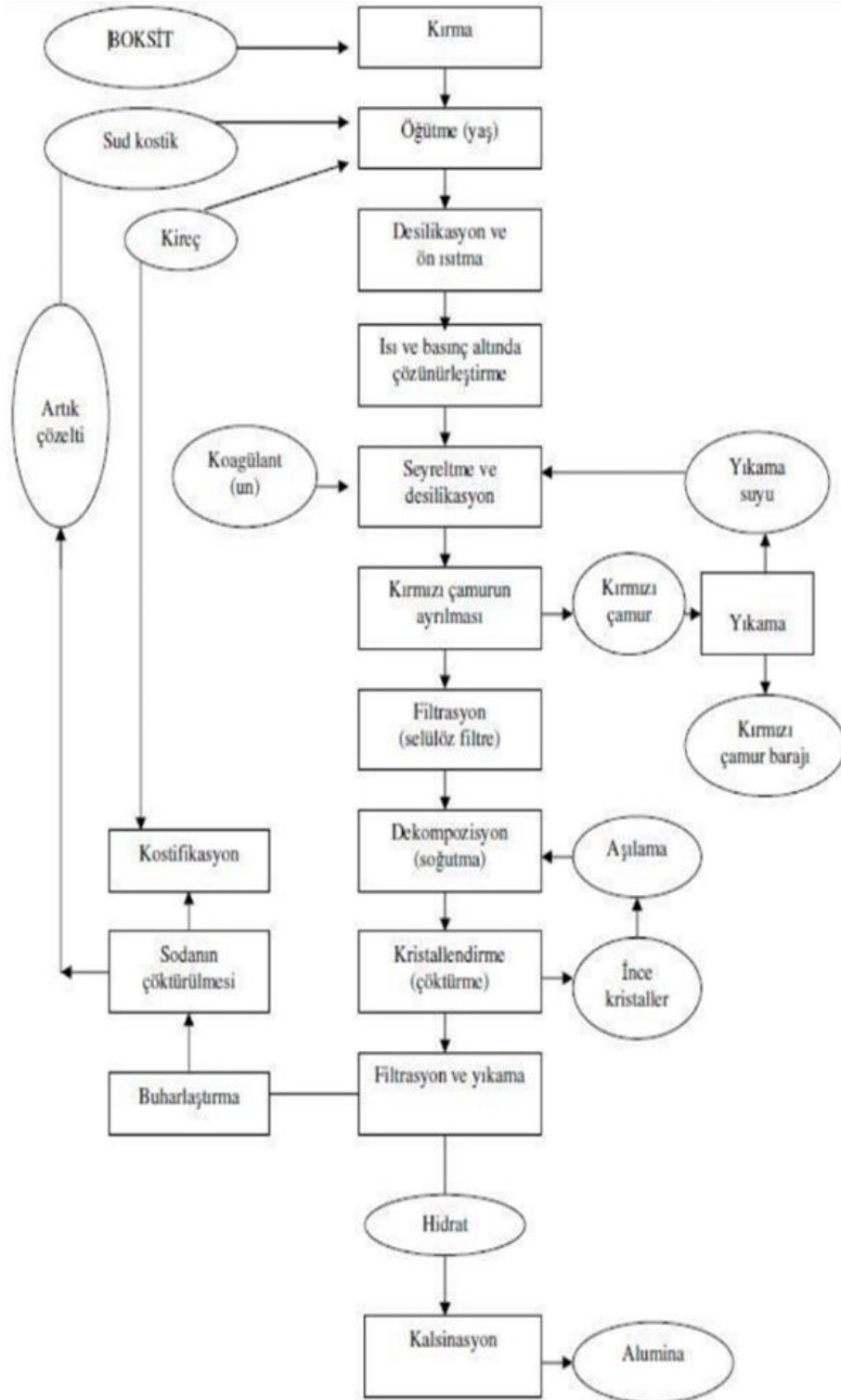
Hafif yapı malzemesi ve ısı yalıtım maddesi üretiminde de kullanılması amacı ile bazı çalışmalar yapılmıştır (Kara vd., 1995). Seydişehir kırmızı çamurun katkı olarak kullanıldığı tuğla üretimi çalışmalarından olumlu sonuçlar alınmıştır (Emrulloğlu vd., 2004). Kırmızı çamurun sır bileşimlerine %5-37 oranında katılabileceği ve renkli, opak, aventurin sıklarda basan ile kullanılabilceği belirlenmiştir. Ayrıca kırmızı çamurun tane boyutu, kimyasal bileşimi, mineralojisi ve mikroyapısı incelenmiş ve seramik malzeme üretimine uygun olduğu saptanmıştır (Yalçın, 1996). Bunun dışında sıcak gazlardan H₂S absorblanmasında, kauçuk ve plastik endüstrisinde dolgu malzemesi olarak, renkli camlarda, puzolanik pigment üretiminde, su uygulamalarında flokülant olarak kullanılması ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Kırmızı çamurun kimya sektöründe başka bir uygulama alanı da atık suların arıtılmasında kullanılmasıdır (Günay vd., 2012). Kırmızı çamur, önemli problem olan sulardaki arseniğin gideriminde etkin bir rol oynamıştır (Namlı, 2014).

2.2.1. Seydişehir Alüminyum Fabrikası ve Atık Barajı

Seydişehir ilçesinin kuzeyinde 1973 yılında kurulan, 1977 yılında tam kapasite ile üretime geçen ve Türkiye'nin tek sıvı alüminyum üreticisi olan Seydişehir Eti Alüminyum İşletmesi, yılda 460.000 ton boksit işleyerek 340.000 ton hidrat, 35.000 ton alüminyum sülfat, 200.000 ton kalsine alümina ve 60.000 ton birincil alüminyum üretim kapasitesine sahiptir. Ana amacı boksit, alümina, alüminyum döküm ve hadde ürünleri üretmek ve satmak olan işletmede, boksitten alüminyum üretimi prosesi sonucunda açığa çıkan ve yüksek demir içeriğinden dolayı kırmızı renkte olan atığın depolandığı, 9 milyon m³ kapasiteli I. Kırmızı Çamur Atık Barajı'na yılda 100-110 bin ton civarında kırmızı çamur atılmaktadır. Üretim sürecine giren boksitin yaklaşık %35-40'ı, pH'ı 12-13 civarında, %10-30 oranında katı madde içeren, ana bileşenleri demir ve alüminyum oksitler olan kırmızı bir bulamaç halinde atılır. Seydişehir Eti Alüminyum İşletmesi'nde proses ürünü olan florlu gazların çöktürülmesi ile oluşan kriyolit, I. Kırmızı Çamur Atık Barajına atılan çamurdaki suyun proseste tekrar kullanılabilmesine engel olacağı için ayrı olarak, tesise ait Kriyolit Barajı'nda depolanmaktadır (Muş, 2015).

Tesiste Bayer prosesinin atığı olarak çıkan kırmızı çamur baraja gönderilmeden önce ters akım prensibi ile çalışan 6 kademe yıkama tikinerlerinden geçirilmektedir. Amaç, sıvı fazdaki alüminyum ve kostik ihtivasını en aza indirerek atık barajına göndermektir (Arslan vd., 2015).

Seydişehir Eti Alüminyum Tesisleri üretim aşamalarında boksit cevherinden kostik ilavesi ile alüminyum hidrat eldesine, ardından otoklav ünitesinde pulp oluşumuna, çöktürme tankına ve oradan yoğunlaştırma tanklarına ulaşana kadar olan tüm atıksu kaynakları belirlenerek bir kirlenme profili oluşturulmuş ve üretim tesislerinden kaynaklanan atıksularda esas itibariyle florür, alıcı ortama deşarj durumunda ise buna ilave olarak alüminyum kirletici parametreler olarak belirlenmiştir. Tesiste, I. Kırmızı Çamur Atık Barajı üst fazında alüminyum konsantrasyonu oldukça yüksektir. Mevcut durumda I. Kırmızı Çamur Atık Barajı'na, Alümina Fabrikası kırmızı çamur yıkama bölümü 6. yıkayıcı altı suları gönderilmektedir (Şekil 2.6). I. Kırmızı Çamur Barajı'na gönderilen çözeltilerin içindeki katı kısımlar zaman içinde barajda çökelerek depolanırken üst kısımda kalan sıvı çözelti çamuru sulandırmak amaçlı kullanılmaktadır. I. Kırmızı Çamur Atık Barajı'na çevreye, çevre ve yer altı sularına sızdırma yapmayacak şekilde tabanı, kenarları ve seddesinde sıkıştırılmış kil dolgu malzeme kullanılarak sızdırmazlık özelliği kazandırılmıştır. Barajın etrafı çitle çevrilmiş ve yağmur sularını toplayan bir drenaj sistemi oluşturulmuştur. Barajın tek yönüne betonarme set çekilerek doğal bir gölet yapısına sahip olması sağlanmıştır. Aşırı dolma durumlarında pompalarla by-pass amaçlı II. Kırmızı Çamur Atık Barajı'na takviye yapılmaktadır (Muş, 2015).



Şekil 2.6. Seydişehir Alüminyum Fabrikası Bayer Prosesi (Özgün, 2012)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kırmızı çamur numunesi

Türkiye'de boksit cevherinden alüminyum elde eden tek entegre fabrika Konya da bulunan Eti Alüminyum A. Ş. tesisleridir. Bu tesiste her 2.12 ton boksitten 1 ton alümina üretilir ve 0.996 ton kırmızı çamur atılır. Kırmızı çamur bir baraja pompalanarak stoklanır. Fabrikadan elde edilen bilgilere göre, 1974 yılından günümüze kadar toplam atılan kırmızı çamur miktarı (kuru baz) 7200000 tonu aşmaktadır. Barajın orijinal kapasitesi 9000000 m³ 'tür. Fakat barajda çamur halinde stoklandığından, barajın sıvı fazı da dikkate alındığında baraj doluluğu %90'ın üzerindedir. Baraj kapasitesinin %90 oranda dolu olması durumun ciddiyetini ve yakın gelecekte karşılaşılabilecek sorunları net bir şekilde ortaya koymaktadır. Deneysel çalışmalarda söz konusu tesise ait kırmızı çamur numunesi kullanılmıştır. Bu amaçla tesisteki yıkama devresinin son aşamasındaki 6. yıkayıcı tikineri alt akımından alınan numune Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü laboratuvarına getirilerek deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

3.1.2. Kimyasal malzemeler

Flokülasyon deneyleri için biyopolimer olarak: çitosan, lignin ve kitin kullanılmıştır. Sonuçların karşılaştırılması amacıyla anyonik, katyonik ve noniyonik polimerlerle de deneyler gerçekleştirilmiştir. Koagülasyon+flokülasyon kombine deneylerinde koagülant olarak demir III klorür (FeCl₃.6H₂O) ve alüminyum sülfat (Al₂(SO₄)₃18H₂O) kullanılmıştır. Ayrıca arıtma tesislerinde son yıllarda yaygın olarak kullanılan poli alüminyum klorür hidroksit sülfat (PACS) ile de deneyler gerçekleştirilmiştir. PACS, yüksek bazik özellikte polimerik alüminyum klorür bazlı topaklayıcı çöktürücü bir kimyasaldır. Flokülasyonda daha büyük çaplı flok oluşumunu sağlar. Polialüminyum klorür'e SO₄ ilavesi ile elde edilir. Sülfat içeriğiyle suda oluşan

flok yapılarının birbirine daha iyi tutunmasını sağlar. Düşük miktarda sülfat içerdiğinden alüminyum sülfat gibi suda bakiye sülfat (SO_4)⁻² bırakmaz. İçme suyu ve atık su arıtımında, proses suyu üretim tesislerinde koagülant olarak kullanılır. Kimyasal polimerler %0.01'lik, ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve FeCl_3 ise 5 g/L stok çözeltiler halinde hazırlanmış deneysel çalışmalar distile su ile hazırlanan bu çözeltilerden değişen konsantrasyonlarda kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Biyopolimerler ise 0.1 g biyopolimer 10 ml 0.1 M HCl ile 1 saat karıştırılarak daha sonra 100 ml'ye tamamlanarak hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar ve özellikleri Çizelge 3.1'de sunulmaktadır.

Çizelge 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan flokülant/koagülantlar ve özellikleri

Kimyasal	Molekül ağırlığı	Marka
Biyopolimerler		
Çitosan	Yüksek moleküler ağırlıklı	Sigma
Lignin	-	Sigma
Kitin	-	Sigma
Kimyasal polimerler		
Anyonik Flokülant	Orta moleküler ağırlıklı (%40)	Euro flock 2440
	Yüksek Moleküler ağırlıklı (%40)	Euro flock 3440
Katyonik Flokülant	Yüksek Moleküler ağırlıklı (%40)	Euro flock 8440
Katyonik Flokülant	Yüksek Moleküler ağırlıklı (%80)	Euro flock 8480
Noniyonik Flokülant	-	Cyanamide-N300
Koagülantlar		
Demir III Klorür ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	162.2	Merck
Alüminyum Sülfat ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)	666.42	Merck
Poli Alüminyum Klorür Hidroksit Sülfat (PACS)	254.95	Arıtma tesisinden temin edilmiştir

3.1.3. Yöntem

Deneyler aynı anda birden fazla beherle çalışma imkanı sağlayan, hız ve zaman ayarlı Velp Scientifica marka, FC 6S model 6'lı jar test cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1). Deneylere başlamadan önce çalışılacak her kimyasal için uygun stok çözeltiler hazırlanarak deneysel çalışmalar hazırlanan bu stok çözeltilerden değişik konsantrasyonlarda ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Çözelti hazırlamak için ARE marka magnetik karıştırıcı kullanılmıştır. Deneylerde 600 ml'lik beherler kullanılmış, %5

katı oranı oluşturacak şekilde hazırlanan numuneler beherler içerisinde uygun miktarda konularak çalışılacak karıştırma süreleri ve hızlarına bağlı olarak karıştırma işlemine tabi tutulmuş, bu süre sonunda sistem durdurularak belirli bir çökelme süresinden sonra havasız ara yüzeyinin belirli bir mesafe altından özel bir sistemle alikot alınarak süspansiyon bulanıklığı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bulanıklık ölçümü için Velp marka bir dijital turbidimetre kullanılmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Flokülasyon deneylerinin gerçekleştirildiği jar test cihazı ve bulanıklık ölçümü için kullanılan turbidimetre cihazı

DeneySEL çalışmalar ilk olarak çalışılan tüm polimerler için süspansiyonun doğal pH'ında gerçekleştirilerek biyopolimer ve kimyasal polimerlerin etkinlikleri bulanıklık giderimi açısından karşılaştırılmış ve daha sonra seçilen biyopolimer için uygun koşulların (pH, karıştırma süresi/hızı, çökelme süresi, pulp sıcaklığı) optimizasyonu çalışılmıştır. Ortam pH'ı HCl ve NaOH ile ayarlanmış ve pH ölçümlerinde İmolab wtw serisi dijital pH metre kullanılmıştır. En yüksek performansı gösteren biyopolimer için (çitosan) ve PACS için flokülasyon mekanizmalarını ortaya koymak amacıyla deney sonucu alınan alikotlarda zeta potansiyeli ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Zeta potansiyeli ölçümleri Zeta plus (Brookhaven) cihazı ile yapılmıştır (Şekil 3.2). Cihaz, süspansiyonda

ince boyutta bulunan tanelerin zeta potansiyelini “elektroforesiz yöntemi” ile ölçmekte ve Smoluchowski” eşitliğini kullanarak otomatik olarak hesaplamaktadır. Süspansiyondan alınan numunelerden yaklaşık 10 ml zeta potansiyeli ölçümü için hücreye yerleştirilmiş, zeta potansiyeli ölçümleri 3 defa tekrarlanmış ve ölçümlerin ortalaması alınmıştır.



Şekil 3.2. Zeta potansiyeli ölçümleri

Çitosan ile etkinliği artırabilmek amacıyla demir III klorür ve alüminyum sülfat ile kombine flokülasyon deneyleri gerçekleştirilerek her iki kimyasalın birlikte uygulanması koşulları için sonuçlar ayrıca değerlendirilmiştir. Kombine deneylerde sabit çitosan konsantrasyonu (10 mg/L) için değişen koagülant konsantrasyonları ve sabit koagülant konsantrasyonuna (100 mg/L) karşı değişen çitosan konsantrasyonları ayrı ayrı denenmiştir. Bu deneylerde kimyasalların çözeltiye ilave edilme sırası sabit konsantrasyonda çalışılan kimyasal ikinci sırada ilave edilecek şekilde değiştirilmiş ve ikinci kimyasalın ilave edilmesi için 1 dakika beklenmiştir.

DeneySEL çalışma sonucunda alınan numune süspansiyonun bulanıklık değeri, ölçüldükten sonra aşağıdaki formül ile deneyin başarısı tespit edilmiştir.

$$\% \text{ Flokülasyon Verimi} = [(T_o - T_f) / T_o] * 100$$

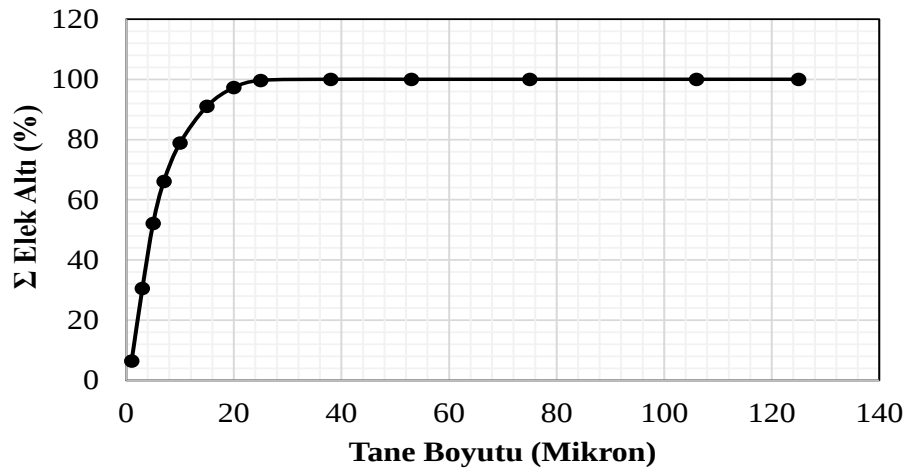
T_o: Süspansiyonun sedimantasyon öncesi bulanıklık değeri (NTU)

T_f: Sedimantasyon sonrası süpernatantın bulanıklık değeri (NTU; Nephelometric turbidity unit).

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI BULGULAR VE TARTIŞMA

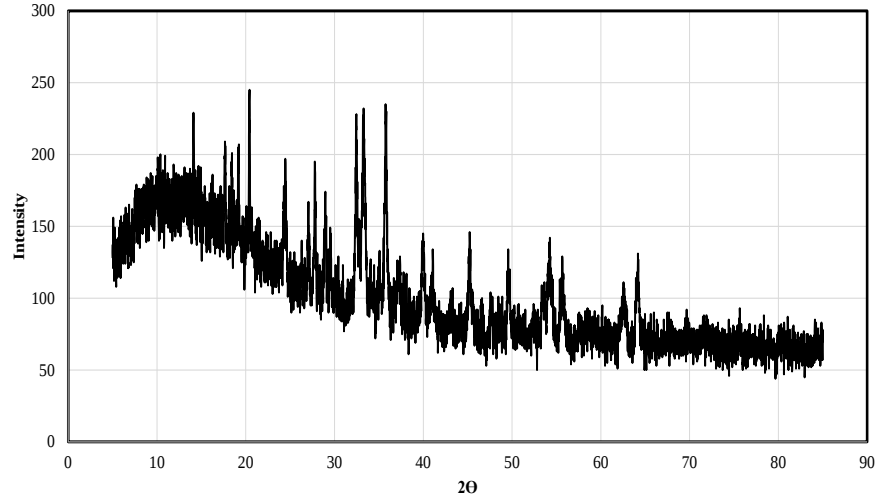
4.1. Kırmızı çamur karakterizasyonu

Deneysel çalışmalara başlamadan önce ilk olarak numune karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kırmızı çamur numunesinin MasterSizer 2000 cihazı ile ölçülen tane boyut analizi sonuçları Şekil 4.1’de, KTUN Merlab’da gerçekleştirilen XRD analizi sonuçları Şekil 4.2’de sunulmaktadır. Numunenin D₈₀ tane boyutu 10,4 µm olarak belirlenmiştir. XRD analiz sonuçlarına göre numune ana bileşenler olarak hematit ve silisten oluşmaktadır.



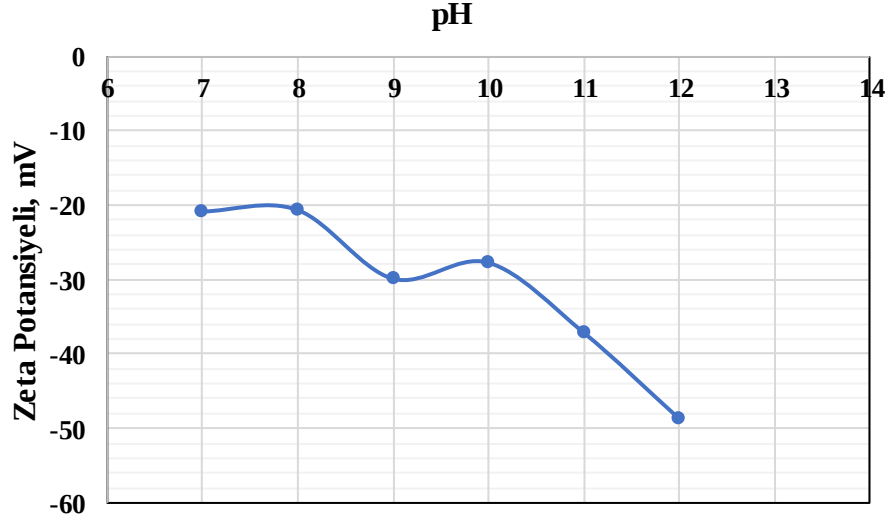
Şekil

4.1. Kırmızı çamur elek altı grafiği



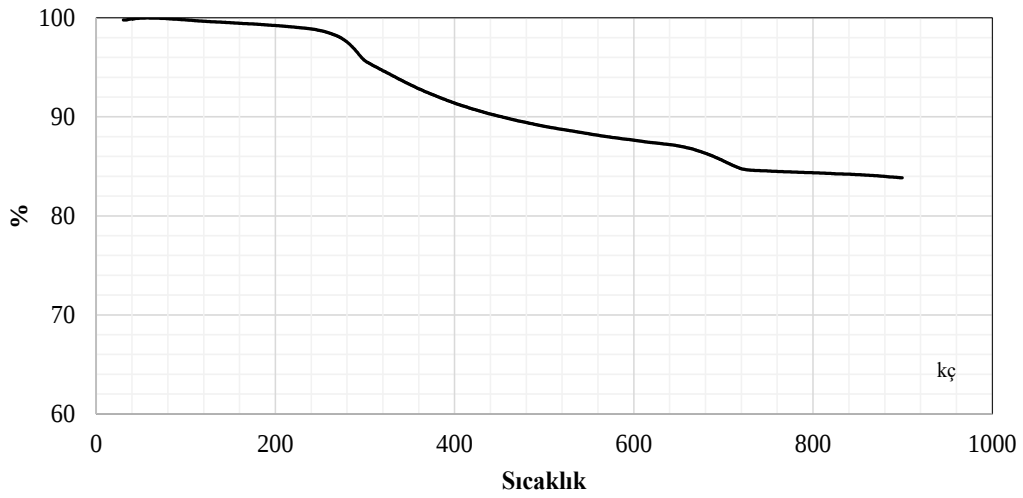
Şekil 4.2. Kırmızı çamur numunesi XRD analizi

Zeta potansiyeli, mineraller için önemli bir elektrokinetik özelliktir. İnorganik ve organik moleküllerin katı yüzeyine adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasında önemli rol oynar. Zeta potansiyelinin işaret ve büyüklüğü koloidal sistemlerinin stabilitesini ve belirli maddelere yönelik afinitesi tahmin etmek için kullanılabilir. Bu amaçla numune karakterizasyonu yapılırken, kırmızı çamur numunesinin pH'a bağlı zeta potansiyeli değerleri de belirlenmiştir (Şekil 4.3). Ölçümlerde, arka plan elektrolit olarak NaCl çözeltisi kullanılmıştır. pH' ı ayarlanan 25 ml NaCl çözeltisine, 1 g/L numune ilave edilerek, 15 dk manyetik karıştırıcıda karıştırılmış bu stok çözeltiden alınan yaklaşık 7 ml numune, zeta metrenin hücresine konularak okuma yapılmıştır. Cihaz 10 ölçüm yaparak ölçümlerin ortalama değerini ve standart sapmasını vermektedir. Her bir pH değeri için üç kez okuma yapılarak ortalaması alınmıştır. Kırmızı çamur numunesinin zeta potansiyelinin pH 7-12 aralığında -20 mV ile -48.7 mV arasında değiştiği ve pH arttıkça yüzey negatifliğinin arttığı belirlenmiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Kırmızı çamur numunesinin pH'a bağlı zeta potansiyeli değişimi

Termal analiz yöntemlerinden biri olan TGA analizi ile bir malzemenin kütle kaybı sıcaklığın ve zamanın fonksiyonu olarak belirlenmektedir. Bu yöntemde maddenin kütlesi kontrollü bir atmosferde zamana, sıcaklığa ve gaz akışına bağlı olarak takip edilmektedir. Numunenin yeniden değerlendirilebilirliği açısından sıcaklıkla kütle kaybının belirlenebilmesi amacıyla KTUN Çevre Mühendisliği laboratuvarında TGA analizi gerçekleştirilmiştir. TGA analizleri PerkinElmer Marka TGA4000 Model cihaz ile yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.4' te sunulmaktadır. Termogramda iki ana ağırlık kaybı gözlenmiştir. 300°C'ye kadar %5, 300°C ile 700°C arasında %10 ağırlık kayıpları gözlemlenmiştir. 900°C'de kalıntı miktarı %84 olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.4. Kırmızı çamur numunesi TGA analiz sonucu

4.2. Kırmızı çamurun susuzlandırılması

Deneyler %5 katı oranında ve 600 ml beherlerde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak %5 katı oranındaki orijinal süspansiyonun belirli aralıklarda bulanıklık değerleri incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 4.1’de sunulmaktadır.

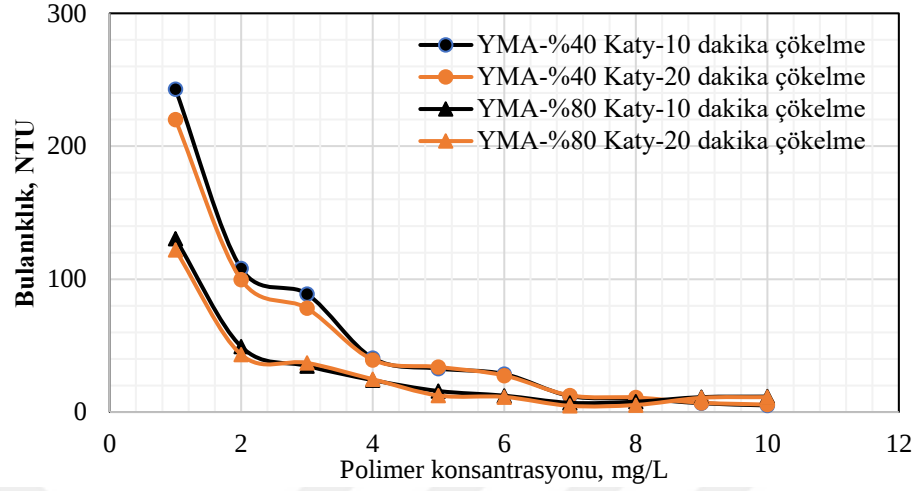
Çizelge 4.1 Kırmızı çamur süspansiyonu (%5 katı) zamana bağlı bulanıklık değerleri

Süre (dk)	Bulanıklık (NTU)
10	1064
20	888
30	810
60	616

4.2.1 Kimyasal polimerler ile kırmızı çamurun susuzlandırılması

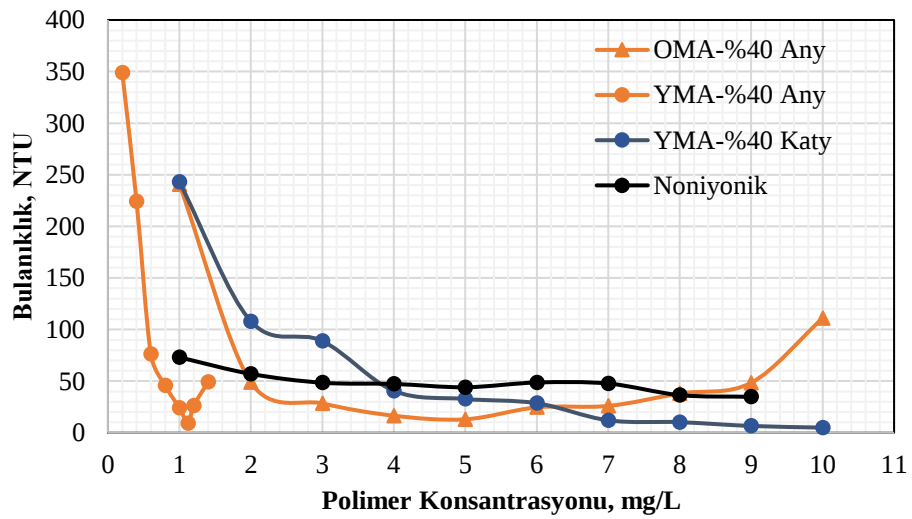
Kimyasal polimerlerle ilk flokülasyon çalışmaları farklı yük yoğunluğuna sahip katyonik flokülantlar ile farklı konsantrasyonlarda ve süspansiyonun doğal pH’ında gerçekleştirilmiştir. En düşük sonuç bulanıklığı, % 40 yük yoğunluğuna sahip katyonik flokülant ile 5.6 NTU (10 mg/L), %80 yük yoğunluğuna sahip katyonik flokülant ile 5

NTU (7 mg/L) olarak elde edilmiştir. Her iki flokülant için belirlenen bu optimum konsantrasyonlarda flokülasyon verimi %99.5 olarak belirlenmiştir. Katyonik polimerler için 7 mg/L ve üzeri konsantrasyonlarda bulanıklık değerleri yaklaşık olarak sabitlenmektedir. Kimyasal polimerlerle gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda çökelme hızlı bir şekilde gerçekleştiği için çökelme süresinin belirgin bir etkisi gözlenmemiştir (Şekil 4.5). Çalışılan katyonik polimerler için düşük konsantrasyonlarda şarj yoğunluğunun etkisi gözlenirken, en düşük bulanıklık değerlerinin elde edildiği 7 mg/L ve üzeri konsantrasyonlarda belirgin bir farklılık söz konusu olmamıştır. İyonik flokülantlar için sahip oldukları anyoniklik veya katyoniklik dereceleri yani yük yoğunlukları dolaylı olarak flokülantların aktivasyonunda önemli rol oynamaktadır. Yapılan çalışmalar, yüksek moleküler ağırlığa ve iyonik yüke sahip polimerlerin, çözeltiden hızla çökelebilen daha büyük agregat oluşumunu destekleyebildikleri için floküle etme kabiliyetlerinin yüksek olduğunu göstermektedir (Bortoleto vd., 2017; França vd., 2018). Bu özellikler, polielektrolitlerin yüksek sedimentasyon ve sıkıştırma verimliliğine sahip flokülantlar olarak hareket etmesini sağlayan en önemli özelliklerdir (Bortoleto vd., 2017; Gregory ve Barany., 2011). Yapılan deneysel çalışmada düşük konsantrasyonlarda yüksek şarj oranına sahip katyonik flokülant ile daha iyi performans elde edildiği gözlenmektedir (Şekil 4.5). Bununla birlikte artan konsantrasyonla şarj oranının bulanıklık gidermede belirgin bir etkisi gözlenmemiş ve yakın bulanıklık değerleri ölçülmüştür.



Şekil 4.5. Farklı yük yoğunluklarına sahip katyonik flokülantlar için konsantrasyon ve çökelme süresinin süspansiyon bulanıklığına etkisi

Flokülant türü ve konsantrasyonunun kırmızı çamurun susuzlandırılmasında etkisini belirleyebilmek amacıyla her bir flokülant için doğal pH'ta (9,91), farklı konsantrasyonlarda, 200 rpm karıştırma hızında 2 dakika karıştırma süresinde gerçekleştirilen flokülasyon deneyleri sonucunda süspansiyon 10 dakika çöktürmeye tabi tutulmuş ve her bir flokülant için kırmızı çamur süspansiyonunun en düşük bulanıklık sonucunu veren optimum konsantrasyonlar belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.6'da sunulmaktadır.

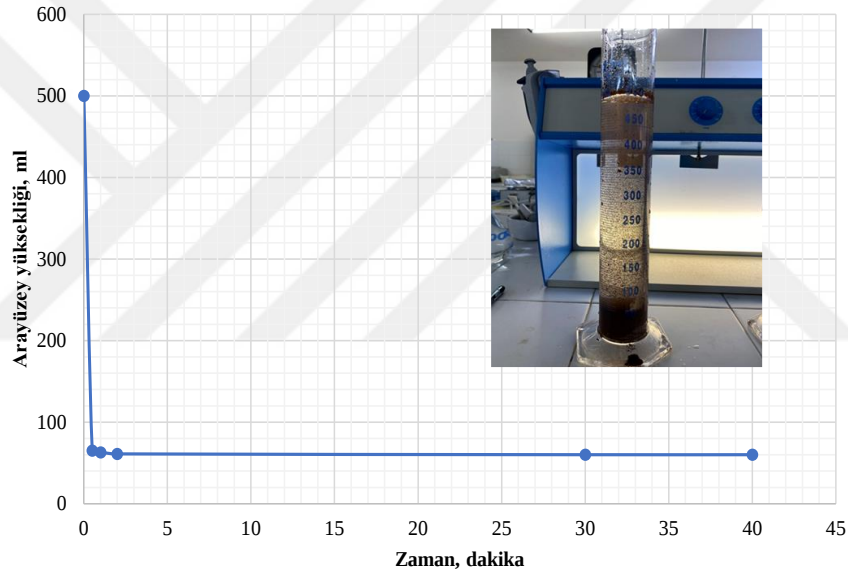


Şekil 4.6. Flokülant tipi ve konsantrasyonunun kırmızı çamur süspansiyonunun bulanıklığına etkisi

Flokülanların molekül ağırlıkları düştükçe floküle etme performansı da düşmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı flokülanlar, polimer zincir uzunluğunun fazla olmasından dolayı daha büyük boyutlu fakat daha poroz yapıda flokların oluşmasını sağlarken, düşük molekül ağırlıklı flokülanlar nispeten daha küçük boyutlu fakat daha sağlam floklar oluşturmaktadır. Kullanılan flokülanın molekül ağırlığı arttıkça süspansiyon içindeki partiküller üzerine adsorplanan miktar artmakta ve salkımların meydana gelmesi hızlanmaktadır. Daha yüksek molekül ağırlıklı flokülanlar, aynı anda birçok partikül yüzeyine adsorbe olarak üç boyutlu bir matris meydana getirebilirler. Yüksek molekül ağırlıklı anyonik flokülan ile çok düşük konsantrasyonlarda etkili bir bulanıklık giderimi gerçekleştirilebildiği gözlenmiştir. Her bir flokülan için optimum konsantrasyonda bulanıklık giderim verimi anyonik ve katyonik flokülan için %99, noniyonik flokülan için ise %96 olarak belirlenmiştir. Optimum konsantrasyonlar ve sonuç bulanıklıkları ise anyonik, katyonik ve noniyonik flokülanlar için sırasıyla; 1,1mg/L-9.2 NTU; 9 mg/L-6.6 NTU; 8 mg/L-36 NTU olarak belirlenmiştir (Şekil 4.6).

Anyonik flokülanın diğer flokülanlara göre daha iyi performansının olmasında polimer köprü mekanizmasının rolü vardır. Bu mekanizma, polimerin, tersi bir yüke sahip olmasını gerektirmez. Katyonik polimer ile flokülasyonun daha çok elektrostatik yük yamama yöntemiyle gerçekleştiği söylenebilir. Bu mekanizmanın polimer köprü teşekkülü mekanizmasına göre flokülasyon üzerindeki etkisi nispeten daha azdır. Parçacıklar negatif yüklü olduğunda elektrostatik etkileşime göre katyonik flokülan uygun bir seçim gibi görünse de, flokülan adsorpsiyonu sadece yüzeyle olan fonksiyonel etkileşimlerle değil aynı zamanda flokülanın moleküler ağırlığı ve polimer zincirlerinin çözünme hızıyla da ilgilidir. Bu durumda polimer köprüleme mekanizması birincil öneme sahipken, yük nötralizasyonu ikincil veya çok az öneme sahip olacaktır. Çeşitli çalışmalar, yüksek moleküler ağırlıklı anyonik polimerlerin (örneğin poliakrilamid) negatif yüklü killerin çökeltilmesinde yaygın olarak kullanıldığını göstermiştir (Patience vd., 2003; Hogg, 2000; Nasser ve James, 2006). Yüksek moleküler ağırlıklı anyonik poliakrilamid, çökeltme hızını artırır ve aşırı polimer adsorpsiyonu ile parçacıkların yeniden stabilizasyonunu ortadan kaldırır, bu nedenle katyonik polimerlerden daha etkilidir. Bunun nedeni, anyonik poliakrilamid ile parçacıklar arasındaki itmenin izin verdiği sınırlı polimer adsorpsiyonudur. Ancak yük itmesinden dolayı polimer

molekölünün genişlemesi sonucu oluşan halkalardan ve kuyruklardan büyük açık yapıli floklar üretilir. Bu olgunun negatif yüklü kil dispersiyonunun flokülasyonu sırasında etkili olduğu gösterilmiştir (Nasser ve James, 2006). Anyonik flokülant'ın zamana karşı çökelme hızı değerlendirildiğinde de 1 dk gibi çok kısa bir süre içerisinde etkin bir çökelmenin sağlandığı gözlenmektedir (Şekil 4.7). Noniyonik flokülantın kıvrımlı yapısı taneler arasında köprü oluşumunu zorlaştırmakta ve flokülasyonu olumsuz etkilemektedir. Bu sonucu literatürde yapılmış çalışmalar desteklemektedir (Cengiz vd., 2004)

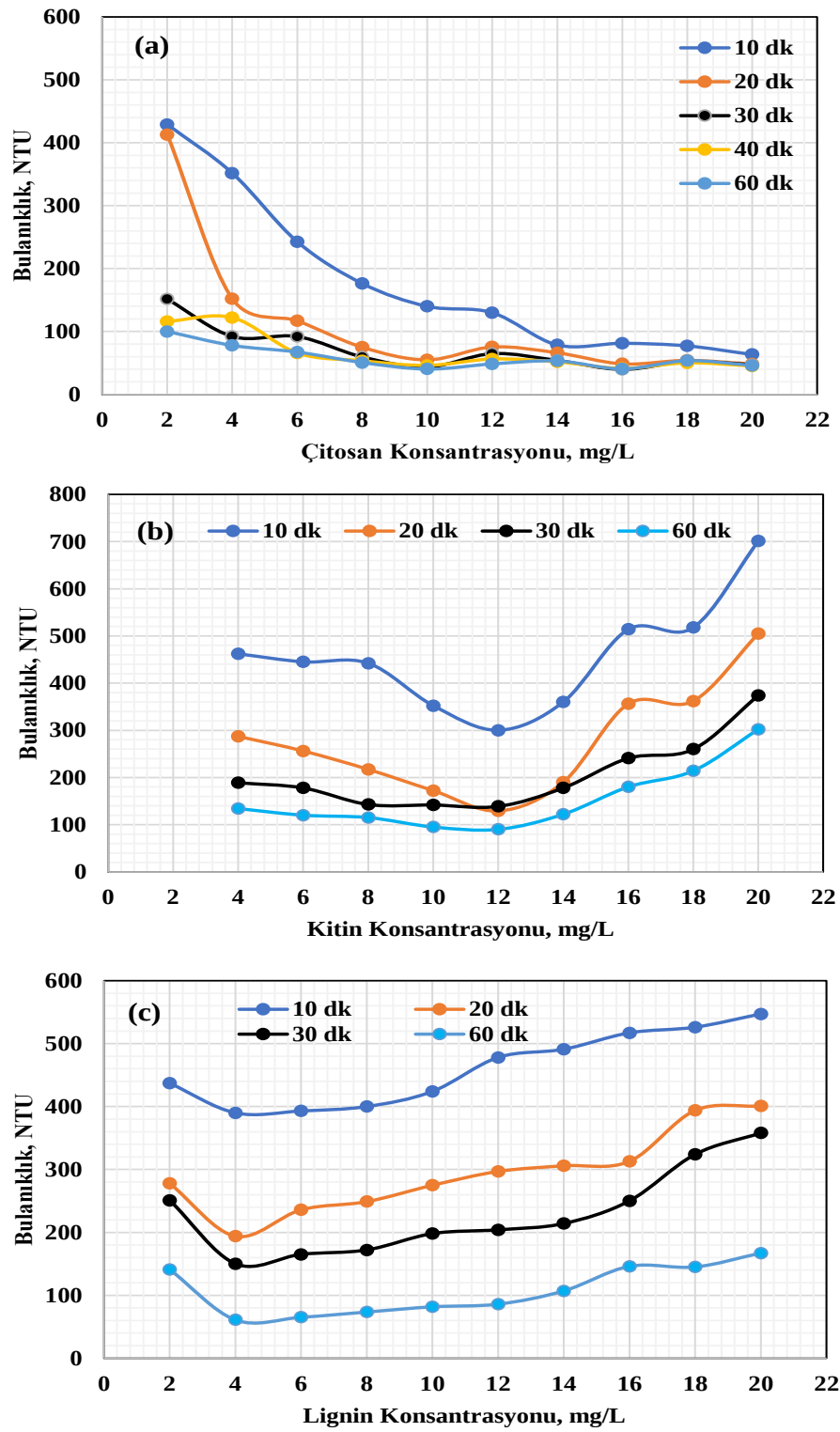


Şekil 4.7. Kırmızı çamur süspansiyonunun optimum anyonik polimer konsantrasyonunda zamana bağlı arayüzey yüksekliği değişimi

4.2.2. Biyopolimerler ile kırmızı çamurun susuzlandırılması

Polimer türü ve konsantrasyonunun bulanıklık giderimine etkisini belirleyebilmek amacıyla, her bir biyopolimer için süspansiyonun doğal pH'ında, farklı konsantrasyonlarda, 200 dev/dk karıştırma hızında, 2 dakika karıştırma yapılarak, süspansiyonun farklı çökelme sürelerinde bulanıklık değerleri ölçülmüştür. Çitosan, lignin ve kitin için farklı konsantrasyonlarda elde edilen sonuçlar Şekil 4.8' de sunulmuştur. Çitosan için 20 dk üzerinde çöktürme süresinin belirgin bir etkisi

gözlenmezken, özellikle lignin için en etkili bulanıklık giderimi 60 dk çökelme süresinde elde edilmiştir. Çitosan, kitin ve lignin için optimum konsantrasyonlar ve bu konsantrasyonlarda ulaşılan bulanıklık değerleri (30 dk çöktürme süresi için) sırasıyla, 10 mg/L-43.6 NTU; 12 mg/L-139 NTU ve 4 mg/L-150 NTU olarak belirlenmiştir. Lignin ile 60 dk çöktürme süresinde 4 mg/L konsantrasyonda 61 NTU sonuç bulanıklığı elde edilmiştir. Sonuç bulanıklık değerleri çitosan için belirli bir konsantrasyondan sonra yaklaşık sabitlenirken, kitin ve lignin için belirli bir konsantrasyondan sonra bulanıklık değerlerinde artış gözlenmiştir. Koagülasyon/flokülasyonda optimum konsantrasyonu belirlemek en önemli parametrelerden birisidir. Konsantrasyonun çok yüksek olması halinde biyopolimer tortu oluşturmaz, bunun yerine çökeltiyi parçalayarak çözeltide bulanıklık oluşturur. Çünkü biyopolimer parçacıklarının pozitif yükleri arasındaki itme kuvveti, bu koşullar altında deflokülasyona veya tanelerin yeniden stabilizasyonuna neden olabilir (Bhalkran ve Wilson, 2016).



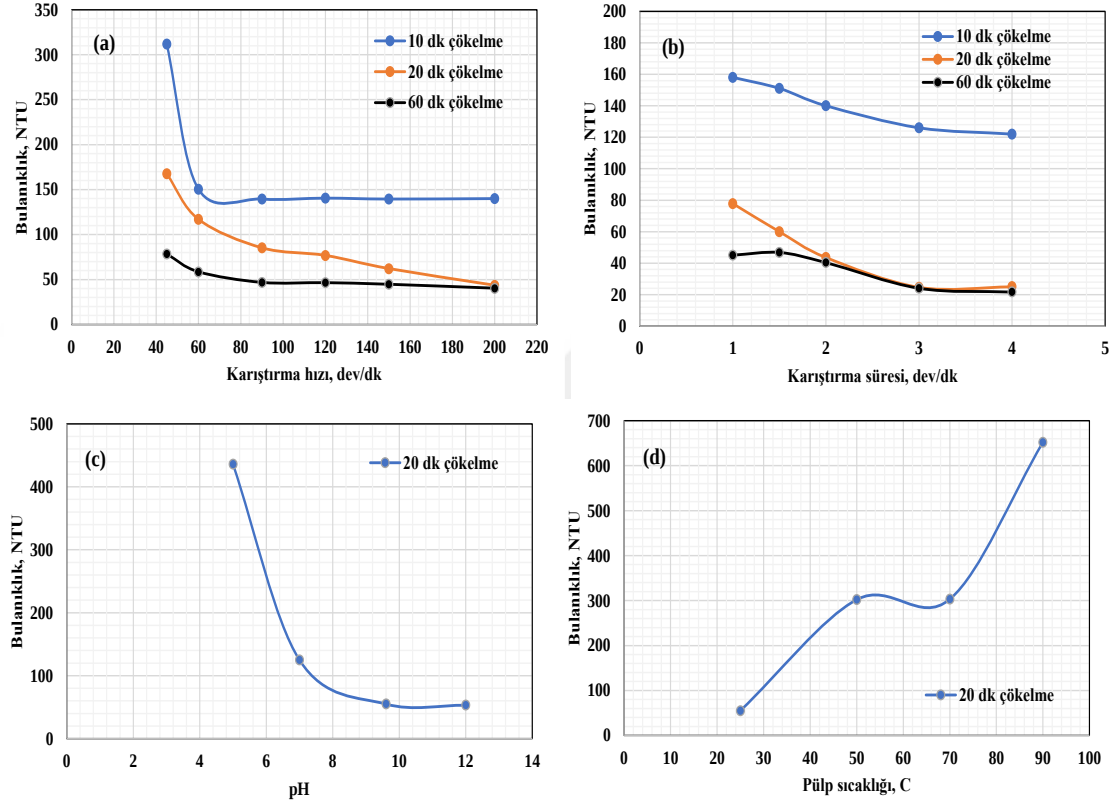
Şekil 4.8. Çitosan(a), lignin(c) ve kitin(b) için konsantrasyona bağlı bulanıklık giderimi

Çalışılan biyopolimerler arasında en etkili sonuç çitosan ile elde edilmiştir. Selülozdan sonra en çok bulunan polisakkaritlerden biri olan kitinin ticari solventlerde çözünmemesi nedeniyle kullanımı sınırlıdır. Kitinden farklı olarak çitosan, birçok inorganik ve organik asidin sulu çözeltilerinde kolayca çözünür. Ayrıca çitosanın moleküler zincirinde düzenli olarak dağıtılmış serbest birincil amino grupları bulunduğundan çitosanın kimyasal ve biyokimyasal reaktivitesi kitinden daha yüksektir (Ogawa vd., 2004).

Çitosan için belirlenen optimum konsantrasyonda çalışma parametrelerinin optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.9'da sunulmuştur. Oluşan flokların olumsuz etkilenmemesi için karıştırma hızının optimize edilmesi önem taşımaktadır. Yüksek karıştırma hızı güçlü kesme kuvvetleri nedeniyle oluşan flokların parçalanmasına neden olabilmektedir. Bununla birlikte karıştırma hızının çitosan için önemli bir etkisi gözlenmemiştir (Şekil 4.9 a). En uygun karıştırma süresi, tane yüzey alanının yarısının flokülant ile kaplanabilmesi için gerekli olan süre olarak tanımlanabilir. Yetersiz karıştırma, flokülantın tane ile temas şansını azaltacağından uzun karıştırma süresi ise, tane yüzeyinde artan konsantrasyondan kaynaklanan sterik engel nedeniyle, flokülasyonu olumsuz etkileyebilmektedir. Çitosan için çalışılan koşullarda 3 dk karıştırma süresi ve sonrasında elde edilen sonuç bulanıklığının yaklaşık sabitlendiği gözlenmiştir (Şekil 4.9 b). 60 dev/dk karıştırma hızı ve 3 dakika karıştırma süresi optimum değerler olarak belirlenmiştir.

Artan pH ile bulanıklık azalırken, süspansiyon sıcaklığındaki artış bulanıklığın artmasına neden olmuştur (Şekil 4.9 c-d). Tesiste susuzlandırmaya gelen süspansiyon 90 °C civarındadır. Bu nedenle tesis açısından sıcaklık önemli bir faktördür. Süspansiyon sıcaklığı, flokülant molekülünün aktivasyonunu etkiler. Ayrıca, flokülantlarla elde edilen süspansiyonların viskoziteleri sıcaklıkla değişiklik gösterir (Çiftçi ve Işık, 2017). Genel olarak sıcaklığın artmasının flokülasyonu olumlu yönde etkileyeceği düşünülürse de bunun her zaman doğru olduğu söylenemez. Çünkü sıcaklıktaki değişimler çeşitli sistemleri farklı şekillerde etkilemektedir. Flokülantın süspansiyon içinde yayılma hızı ve partiküllerin çarpışma hızları artan sıcaklıkla artmalıdır. Fakat flokülantın mineral yüzeylerine adsorplanması ekzotermik bir reaksiyon olduğu için artan sıcaklıkla olumsuz

yönde etkilenmelidir (İpekoğlu, 1997). Ayrıca çitosan'ın biyolojik bir malzeme olduğu da düşünülürse, artan sıcaklıkla yapısal bozunma gerçekleşebileceği de söylenebilir.



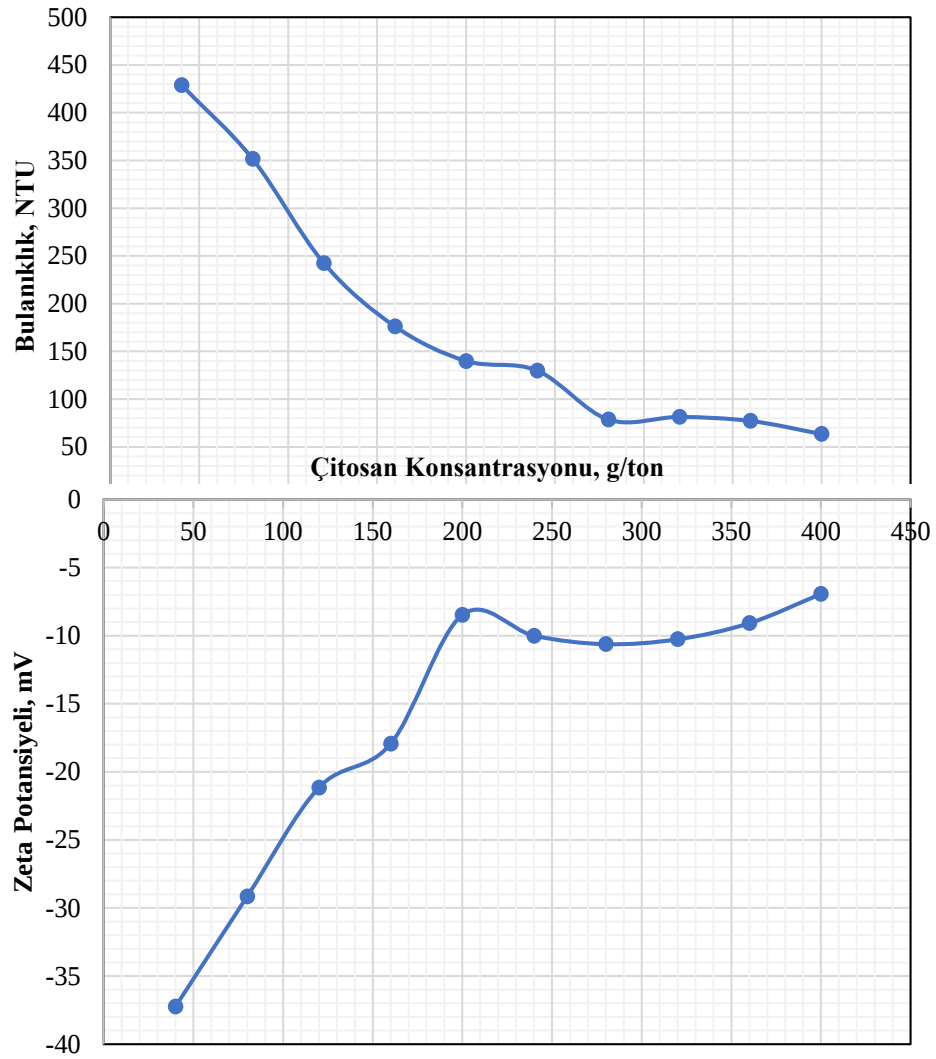
Şekil 4.9. Optimum çitosan konsantrasyonunda karıştırma hızı(a), karıştırma süresi(b), pH (c) ve sıcaklığın(d) bulanıklığa etkisi

Süspansiyon pH'ındaki değişikliklerin polimerin yapısı üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. pH'a bağlı yüzey yükündeki değişiklikler, parçacık etkileşimlerini ve flokülasyon verimliliğini etkilemektedir. Zeta potansiyelinin ölçümü dispersiyon ve agregat proseslerinin anlaşılması için çok önemlidir ve kolloidal sistemlerin birçok önemli özelliklerinin anlaşılmasını, kontrol edilmesini ve tanecikler üzerindeki elektriksel yükün ya da potansiyelin belirlenmesini sağlar. Zeta potansiyelinin belirlenmesi, koagülasyon/flokülasyon proseslerinde mekanizmanın belirlenmesi ve optimize edilmesi için güçlü bir araçtır. Kolloidal bir dispersiyona zıt yüklü polielektrolitlerin eklenmesinin genellikle zeta potansiyelinde önemli bir azalmaya ve parçacık yükünün işaretinde bir değişikliğe yol açtığı ve buna sistemin

istikrarsızlaşmasının eşlik ettiği de iyi bilinmektedir. Partiküllerle aynı işarete sahip yük taşıyan polielektrolitlerin adsorpsiyonu, elektrokinetik potansiyeldeki artıştan ve dispersiyonların stabilitesinden sorumludur. Bu nedenle, elektrokinetik veriler, adsorbe edilmiş polimerlerin elektriksel çift tabakanın parametreleri üzerindeki etkisi ve kolloidlerin polimerler tarafından dengesizleştirilmesi mekanizmaları hakkında değerli bilgiler sağlar (Gregory ve Barany, 2011). Bu amaçla çitosan için farklı konsantrasyonlarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen süspansiyonların zeta potansiyeli ölçümleri değerlendirilmiştir.

Çitosan konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyeli ölçümlerinde azalan bulanıklıkla birlikte yüzey şarjlarında uyumlu şekilde 0' a yaklaştığı gözlenmektedir (Şekil 4.10). Buradan çitosan için etkin mekanizmanın elektostatik yük yamama olduğu anlaşılmaktadır. Çitosanın koagülant olarak temel rolünün, yük nötralizasyon mekanizmasıyla ortaya çıktığı rapor edilmiştir (Saaed ve Fatehi, 2011; Leiviska vd., 2012). Bazı çalışmalar da parçacıklar arası köprülemenin yük nötralizasyonu ile birlikte gerçekleştiği de ifade edilmektedir. Koagülasyon, öncelikle yük nötralizasyonu ile tanelerin itme kuvvetlerinin azaltılması ve parçacıkların birleşmesine izin verilmesiyle gerçekleşir. Bu mekanizma süspansiyonda flock oluşumuna neden olur. Daha sonra çitosan, küçük flockları büyük floklara dönüştürmek için ağırları bir araya getiren bir köprü görevi yapar. Bu çökeltme hızı ve verimini artırır. Çitosan, aynı zamanda biyopolimer zincirinin farklı lokasyonları boyunca zıt yüke sahip birkaç flockun elektostatik bağlanması yoluyla flockları birbirine köprüleyebilmektedir (Bhalkran ve Wilson, 2016). Doğal kolloidlerin çoğu negatif yüklü olduğundan katyonik polimerler veya polielektrolitler potansiyel topaklaştırıcılar olarak özellikle ilgi çekicidir. Çitosan, katyonik davranışından dolayı geniş uygulama alanı bulan en umut verici biyopolimerlerden biridir. Çitosan, kabuklu deniz hayvanlarından elde edilen bir biyopolimer olan kitinin alkalın deasetilasyonundan elde edilen kısmen deasetillenmiş bir polimerdir. Hem glukozamin hem de asetilglukozamin birimlerini içeren sert yapıya sahip doğrusal bir hidrofilik aminopolisakkarittir. Suda veya organik çözücülerde çözünmez ancak asetik asit ve formik asit gibi seyreltik organik asitlerde ve serbest amino gruplarının protonlandığı ve biyopolimerin tamamen çözünür hale geldiği inorganik asitlerde (sülfürik asit hariç) çözünür (Renault vd., 2009; Szyguła vd., 2009). Asidik pH'ta

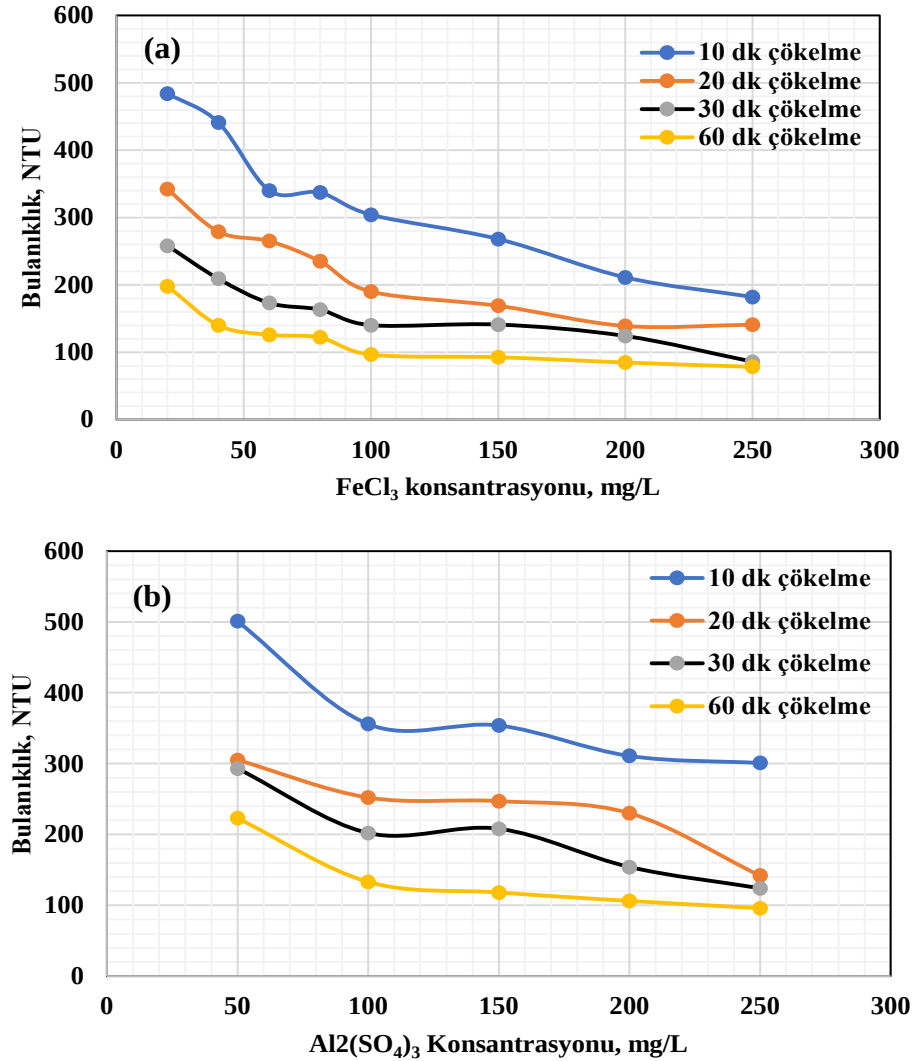
(~pH 5'in altında), çitosan yüksek yük yoğunluğuna sahip, çözünür bir katyonik polimer haline gelir (Rinaudo, 2006). Böylece, asitlerde çözünmüş çitosan ile susuzlandırmada, zincir boyunca protonlanmış amin grupları üretir ve bu, polimer zincirleri ile negatif yüklü kirletici taneler arasındaki elektrostatik etkileşimleri kolaylaştırır (Renault vd., 2009). Çitosanın katyonik davranışı (reaktif amino ve hidroksil grupları) ve yüksek moleküler ağırlığı da dahil olmak üzere, hem yük nötralizasyonu yoluyla hem de köprüleme mekanizmasıyla flokülasyonu gerçekleştirebilmektedir (Özacar vd., 2000).



Şekil 4.10. Çitosan konsantrasyonuna bağlı bulanıklık ve zeta potansiyeli değişimi

4.2.3. Koagülanlar ile kırmızı çamurun susuzlandırılması

Koagülasyon deneylerinde $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Her iki koagülant için 250 mg/L konsantrasyona kadar çalışılmış ve bu konsantrasyonda 60 dakika çökeltme süresi sonucunda, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve FeCl_3 ile sırasıyla 95.8 NTU, 78.4 NTU bulanıklık, %84.5, %87 verim değerlerine ulaşılmıştır. Çalışılan tüm kimyasallar içerisinde en düşük verim bu koagülantlar ile elde edilmiştir. Çökeltme süresinin oldukça önemli olduğu, uzun çökeltme süreleri ile yüksek koagülant konsantrasyonları gerektiği Şekil 4.11’den görülebilmektedir.

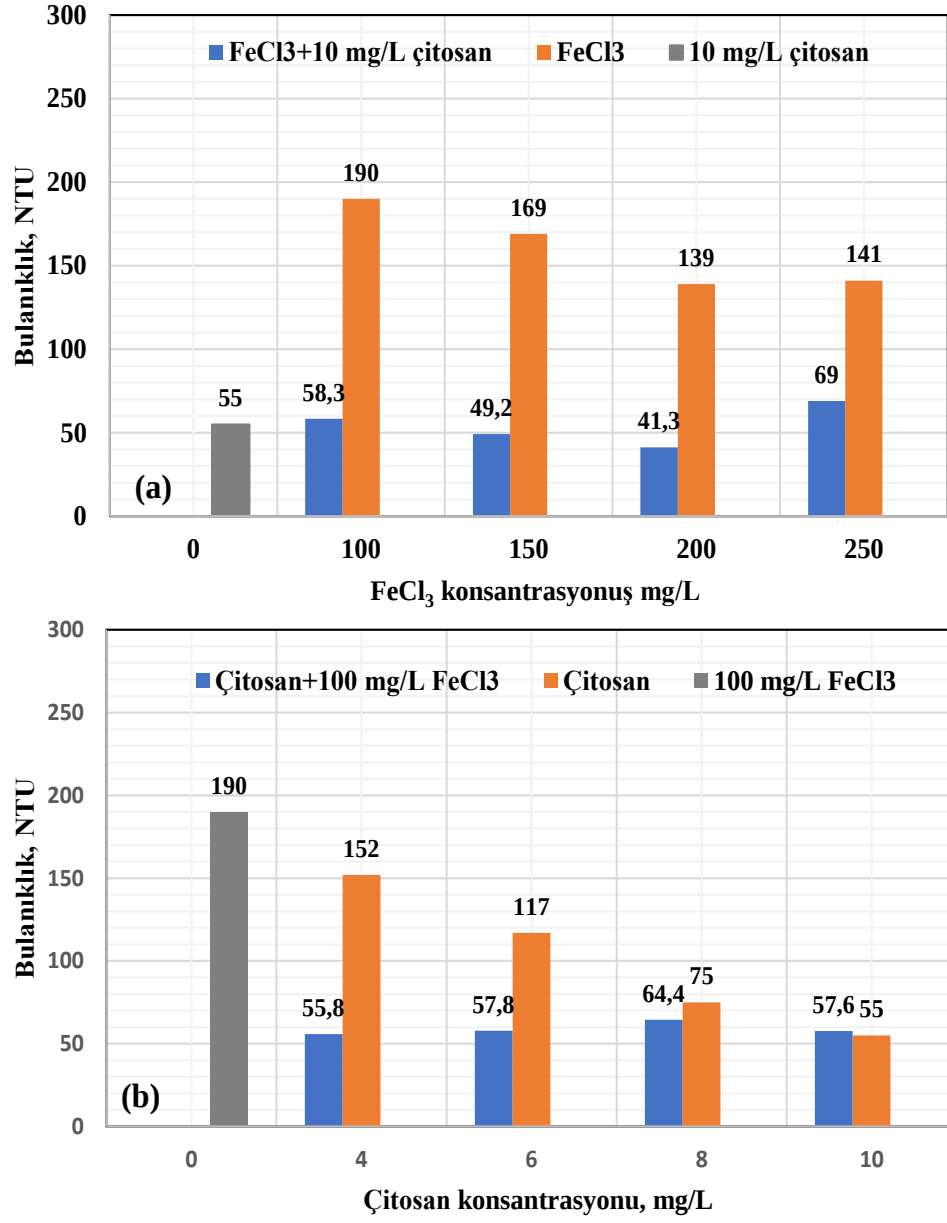


Şekil 4.11. FeCl_3 (a) ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (b) konsantrasyonunun kırmızı çamur süspansiyonunun bulanıklığına etkisi

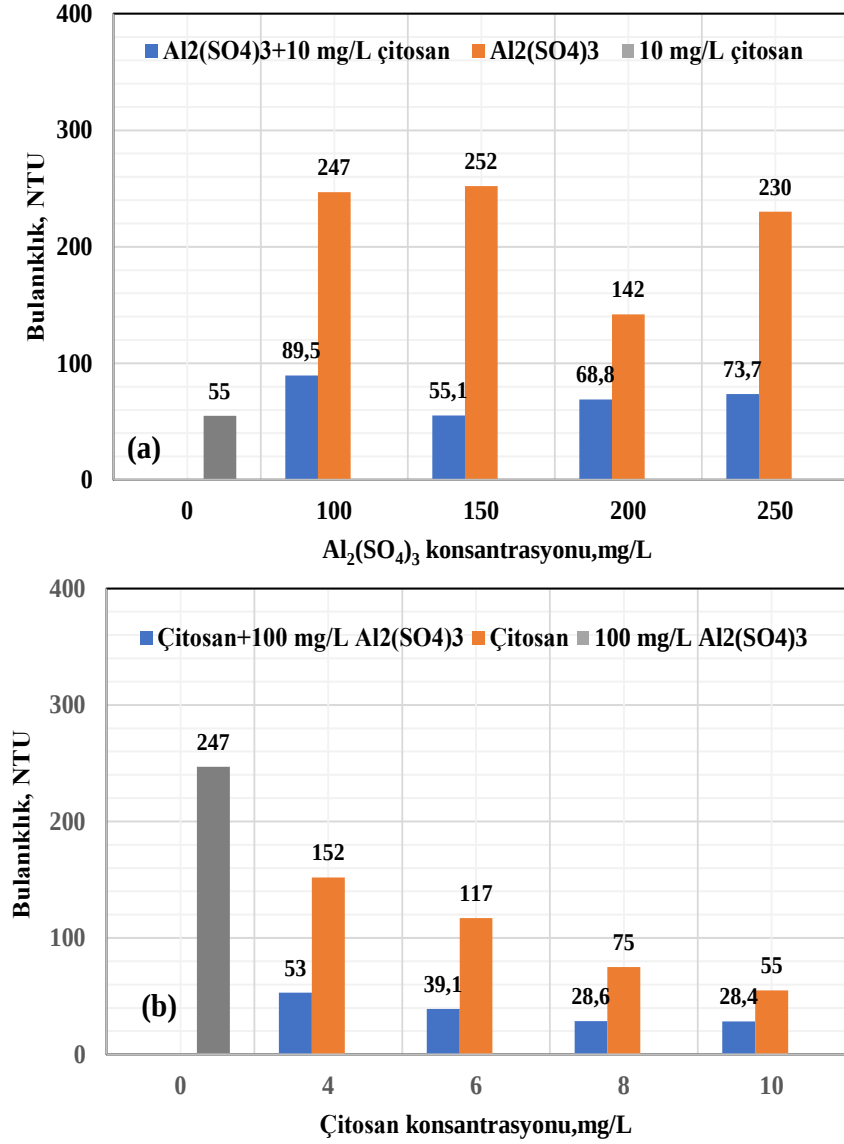
Alüm ve demir klorür gibi çok değerlikli metallerin inorganik tuzları düşük maliyetleri nedeniyle susuzlandırma amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak en büyük dezavantajları verimli flokülasyon için büyük miktarların gerekli olması, pH'a karşı oldukça hassas olmaları ve çok ince parçacıklara karşı verimsiz olmalarıdır. Bu dezavantajlarını minimize etmek ve gerekli konsantrasyonlarını azaltmak amacıyla farklı kimyasallarla birlikte kullanımları bir alternatif olarak değerlendirilebilir. Genel olarak, flokülasyon sistemleri tek veya çift polimerli sistemlerde çalışabilir. Çift polimerli sistemler, genellikle daha yüksek kimyasal ve işletme maliyetleri karşılığında kabul edilebilir bir flokülasyon hızı elde etmek amacıyla uygulanır. Tek flokülant sistemlerinin başlıca dezavantajı daha küçük flokların oluşmasıdır, bu da daha uzun bir çökelme süresi gerektirebilir. Çift sistemlerin bileşenleri arasında oluşturulan sinerji, bu zorluğu büyük ve hızlı çökelme sağlayarak aşar. Aynı şekilde, dual sistemler farklı flokülasyon mekanizmalarını birleştirerek daha stabil floklar oluşturabilir. Normalde, dual sistemlerde ilk olarak eklenen polimerler, partiküllerin yüzeyleri üzerine adsorbe olarak birincil bir flok oluşturur, ardından ikinci polimer eklenir ve bu polimer, başlangıçta oluşturulan floklara köprü görevi görür (Salaghi vd., 2023). Çoğu durumda polimerlerin eklenme sırası önemlidir ve önceden adsorbe edilmiş polimerin iki önemli etkisi olabilir: ikinci polimer için adsorpsiyon bölgeleri sağlamak veya 'bölge blokajının' bir sonucu olarak daha geniş bir adsorbe edilmiş konformasyona neden olmak (Gregory ve Barany, 2011).

Bu amaçla, demir III klorür ve alüminyum sülfat, çitosan ile birlikte kullanılarak dual flokülasyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve her iki kimyasalın birlikte uygulanması koşulları için sonuçlar ayrıca değerlendirilmiştir. İlk aşamada optimum konsantrasyon olarak belirlenen 10 mg/L çitosan konsantrasyonu sabit tutularak değişen FeCl_3 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ konsantrasyonlarında, ikinci aşamada ise 100 mg/L FeCl_3 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ konsantrasyonları sabit tutularak değişen çitosan konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Değişen FeCl_3 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ konsantrasyonlarında ulaşılan en düşük bulanıklık değerleri 150-200 mg/L FeCl_3 + 10mg/L çitosan ile sırasıyla 49.2-41.3 NTU olarak elde edilmiştir. Diğer sonuçlar 10 mg/L çitosan ile elde edilen 55 NTU sonuç bulanıklığının üzerindedir ve FeCl_3 için 200 mg/L, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ için ise 150 mg/L konsantrasyondan yüksek koagülant ilaveleri süspansiyon bulanıklığında artışa neden olmuştur. Değişen çitosan

konsantrasyonlarında çalışıldığında ise; FeCl_3 ile verimli sonuçlar elde edilemezken 8 mg/L çitosan + 100 mg/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ile 28.6 NTU sonuç bulanıklık değerine ulaşılmıştır (Şekil 4.13). Ancak çitosan ile ulaşılan 55 NTU sonuç bulanıklığı ile arada belirgin bir fark olmadığı düşünülürse fayda maliyet analizi açısından çok etkili bir koşul olamayacağı değerlendirilebilir. İki set halinde gerçekleştirilen deney sonuçları karşılaştırıldığında ise önce çitosan ilave edilmesi halinde daha düşük bulanıklık değerlerine ulaşılabildiği gözlenmiştir. Yani alümden önce çitosan eklenmesi daha düşük sonuç bulanıklığı sağlamıştır (Şekil 4.13). Chen vd. (2020)'de PAC ve çitosan ile gerçekleştirdikleri çalışmada benzer sonuçları bulmuşlar ve PAC'den sonra çitosan eklenmesinin etkisinin PAC' den önce eklenmesi kadar iyi sonuçlar vermediğini ifade etmişlerdir.



Şekil 4.12. FeCl₃ ve çitosan dual flokülasyonun sonuç bulanıklığına etkisi



Şekil 4.13. Al₂(SO₄)₃ ve çitosan dual flokülasyonun sonuç bulanıklığına etkisi

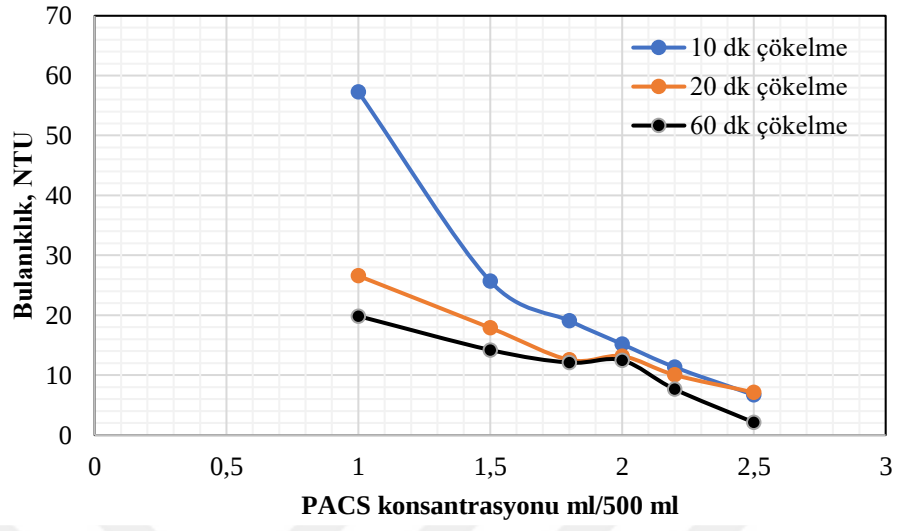
4.2.3.1. PACS ile kırmızı çamurun susuzlandırılması

Değişken polimerizasyon derecelerine sahip PAC, PACS gibi koagülanlar, özellikle son yirmi yıldır artan taleple birlikte tüm dünyada yaygın olarak kullanılmaktadır ve daha düşük konsantrasyonlarda, daha yüksek pH, sıcaklık ve kolloid aralığında geleneksel olanlara göre daha etkili oldukları kanıtlanmıştır. Bu da hem maliyet hem de operasyonel anlamda daha etkili sonuçlar ortaya konmasını sağlamıştır (Zouboulis ve Tzoupanos, 2010). Lotfi vd. (2014) sulu çözeltilerden bulanıklığın

giderilmesinde PACS ve PAC' nin etkinliğini karşılaştırdıkları çalışmalarında, PACS' ın bulanıklık giderme verimliliğinin, aynı koşullar altında PAC' ninkinden daha yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Gao vd. (2003), 'de PACS' ın atıksu arıtımında, PAC' e göre daha yüksek bulanıklık giderim verimi sağlamanın yanı sıra, yüksek flokülasyon hızı, daha büyük ve daha ağır flokların oluşumu ve daha düşük konsantrasyon gibi avantajlara sahip olduğunu göstermişlerdir. Bu nedenle son yıllarda atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan ve araştırma konusu olan PACS ile de deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Değişen PACS konsantrasyonlarında (200 rpm karıştırma hızı, 2 dakika karıştırma süresi) elde edilen bulanıklık değerleri Şekil 4.14' de sunulmaktadır. Çökeltme süresinin, düşük konsantrasyonlarda etkisi gözlenirken 2ml/500ml-2,5ml/500 ml konsantrasyon aralığında belirgin bir etkisi gözlenmemiştir. En düşük bulanıklık değeri 2,5ml/500 ml konsantrasyonda elde edilmiştir. Daha yüksek konsantrasyon ise oldukça yüksek hacimli ve kompakt bir çamur oluşumuna neden olmuştur. PACS konsantrasyonu, bulanıklık giderim etkinliği üzerinde büyük bir etkiye sahiptir (Şekil 4.15). Genellikle düşük konsantrasyonlarda koagülanlar, bulanıklık gideriminde etkili değildir. Ancak artan koagülant konsantrasyonları, yük nötralizasyonu sağlar. Artan koagülant konsantrasyonu ile birlikte karşıt yüklü tane şarjlarını tersine çevirerek kararlı bir süspansiyon oluşturulur.

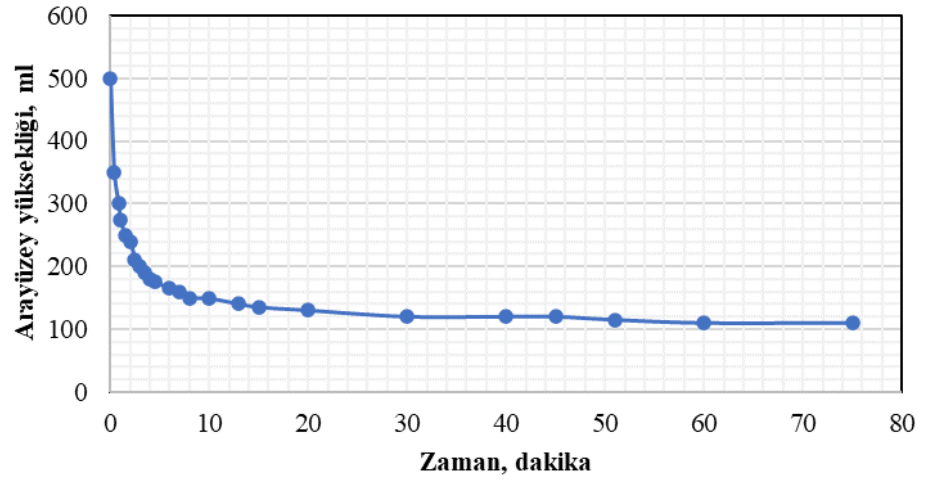
PACS' ın genel olarak çok hızlı bir şekilde çökeltme sağlamakla birlikte oldukça yüksek hacimli ve gevşek bir çamur oluşumuna neden olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.17). Arayüzey değişimi oldukça belirgin bir şekilde izlenebilmiştir. PACS ile 38. saniyede 350 ml olan çamur yüksekliği 10. dakikada 149 ml, 13. dakikada 140 ml ve en son 60.ve 75. dakikalarda çamur yüksekliği 110 ml olarak ölçülmüştür.



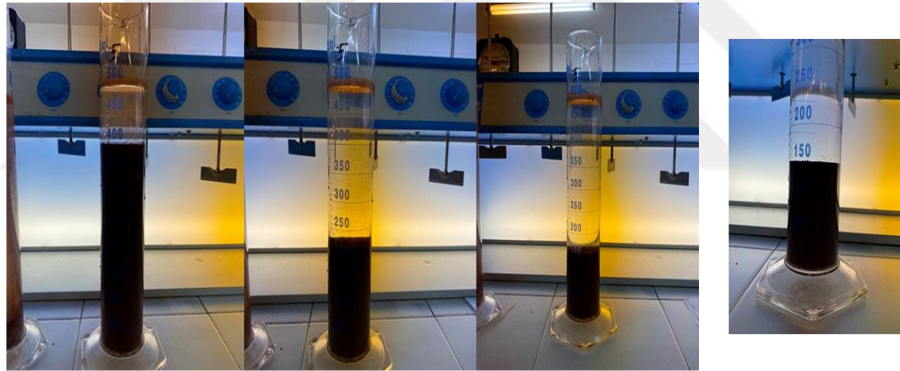
Şekil 4.14. PACS konsantrasyonu ve çökelme süresinin süspansiyon bulanıklığına etkisi



Şekil 4.15. PACS konsantrasyon optimizasyonundan bir görüntü



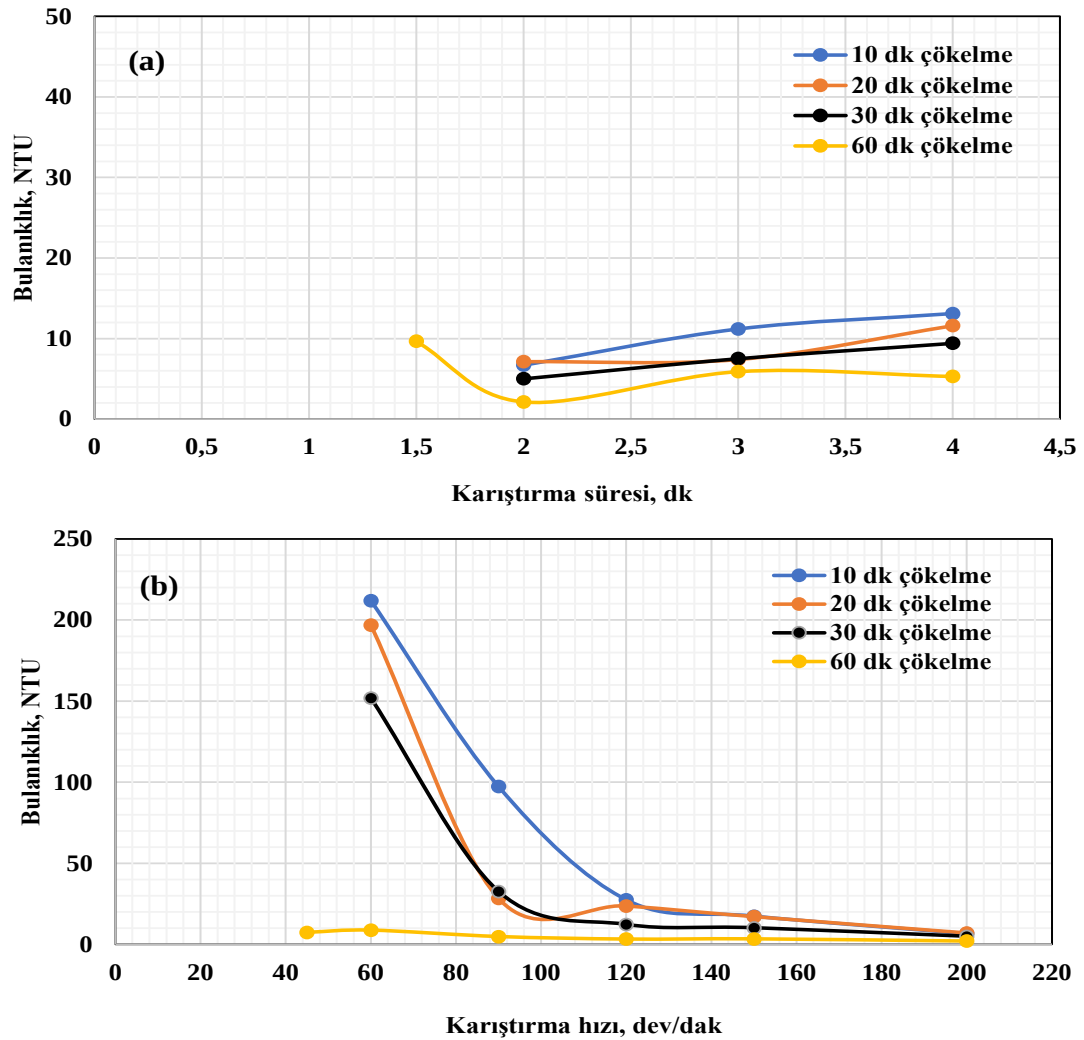
Şekil 4.16. PACS arayüzey zaman grafiği



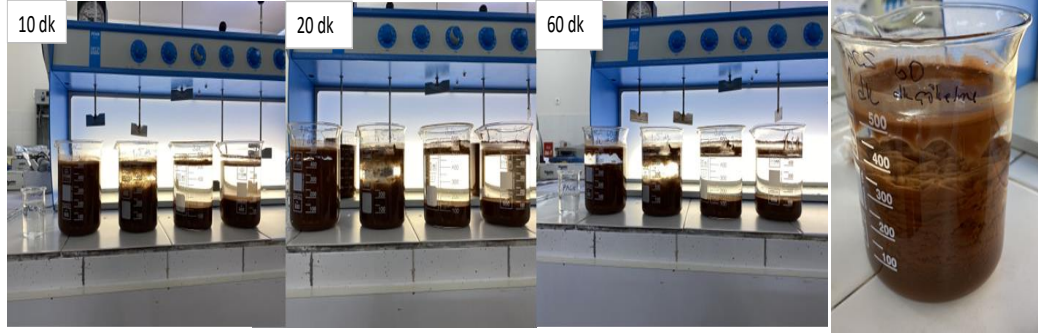
Şekil 4.17. Optimum PACS konsantrasyonunda zamana bağlı arayüzey yüksekliği değişimi

Karıştırma süresinin ve karıştırma hızının PACS'ın kırmızı çamur susuzlandırmasında etkilerini belirleyebilmek amacıyla, optimum PACS konsantrasyonunda (2.5 ml/500ml) süspansiyonun doğal pH'ında deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen bulanıklık verileri Şekil 4.16'da sunulmuştur. Karıştırmanın PACS ile susuzlandırma da çok hassas bir parametre olduğu belirlenmiştir. Düşük karıştırma hızlarında etkili bir bulanıklık giderimi sağlanamamıştır. 1 dk karıştırma süresinde çökeltme sağlanamazken, 1,5 dakika karıştırma süresi uygulandığında ise ancak 60 dakikalık bir çökeltme süresi sonucunda ölçüm yapılan arayüzey yüksekliği seviyesine kadar bir berraklaşma sağlanabilmiş ve oldukça yüksek

hacimli bir çamur oluşumu gözlenmiştir (Şekil 4.17). Karıştırma süresi arttıkça bulanıklık azalmış ancak 2 dk karıştırma süresi sonrasında bulanıklık değerlerinde bir miktar artış gözlenmiştir. Optimum süreden daha uzun süre karıştırmanın tane yüzeyinde artan kimyasalın neden olduğu sterik engelden dolayı flokların duraylılığı bozduğu ve bulanıklığı artırdığı bilinmektedir. Düşük karıştırma hızlarında etkili bir giderim gözlenemezken 120 rpm ve üzerinde önemli derecede bulanıklık giderimi sağlanabildiği belirlenmiştir (Şekil 4.16). Yüksek bazik ortam ve pulp sıcaklığının sonuç bulanıklığını artırdığı belirlenmiştir (Şekil 4.18).

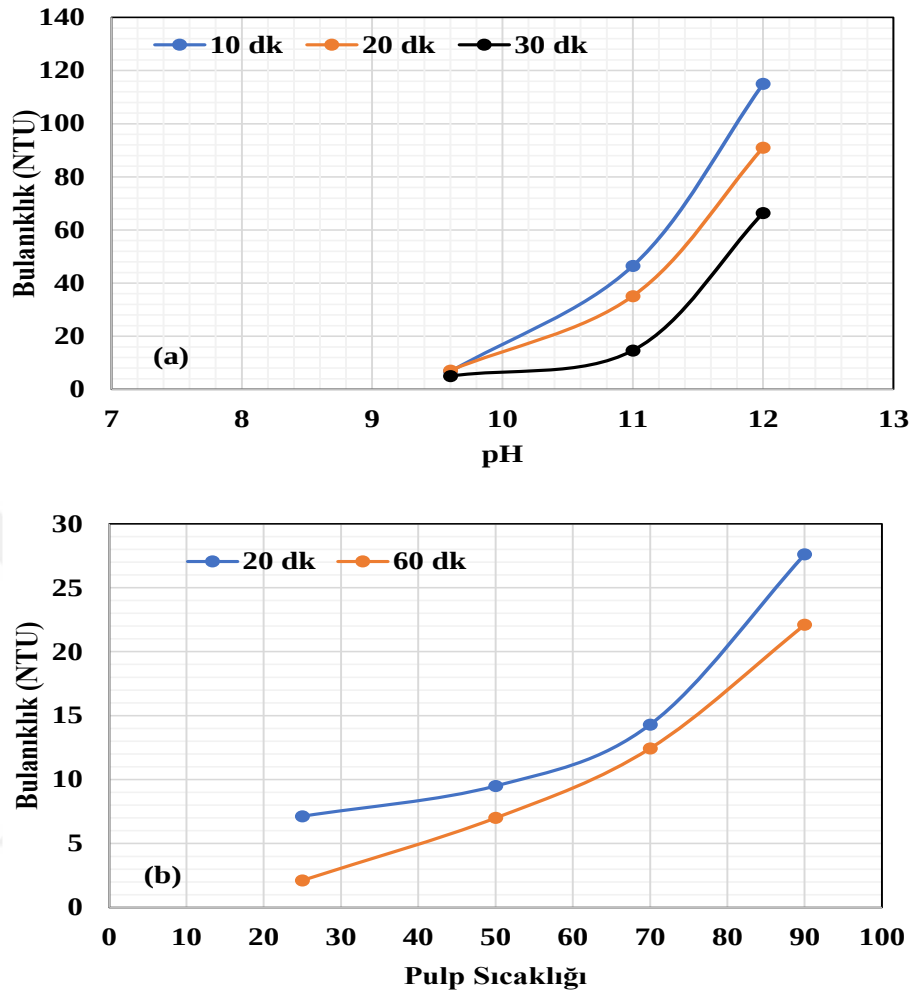


Şekil 4.18. Karıştırma hızı ve süresinin PACS ile kırmızı çamur susuzlandırmada bulanıklık giderimine etkisi



Şekil 4.19. Farklı karıştırma süreleri için gözlenen çamur hacimleri

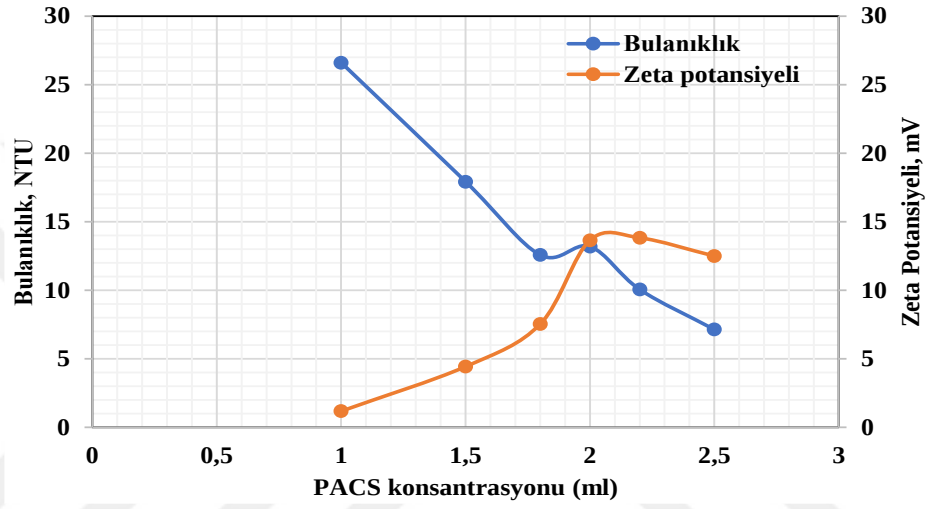
PACS ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda artan pH ve sıcaklıkla birlikte bulanıklık değerlerinde artış olduğu gözlenmiştir. Lotfi vd. (2023), PACS için bulanıklık gidermede optimum pH değerini 9,5 olarak belirlemişlerdir (Şekil 4.20). PACS için pH'nin bulanıklık giderme verimliliği üzerindeki etkisi, negatif yüklü kolloidleri yük nötralizasyonu ile destabilize edebilen pozitif alüminyum hidroliz ürünlerine bağlıdır. Yük nötralizasyonu bulanıklık gideriminin gerçekleştiği tek mekanizma değildir; adsorpsiyon ve parçacık köprüleme veya süpürme koagülasyonu gibi mekanizmalar da flok oluşumunda etkili olabilir.



Şekil 4.20. Pulp sıcaklığı ve süspansiyon pH'ının PACS ile kırmızı çamur susuzlandırmasında bulanıklık giderimine etkisi

Gao vd. (2006), sulardan organik madde gideriminde koagülant olarak PACS kullandıkları çalışmalarında ana mekanizmanın kompleksleşme-yük nötralizasyonu ve çöktürmeyi içerdiğini belirlemişlerdir. Lotfi vd. (2023) de, yüksek bulanıklık giderim verimlerinin yüksek PACS konsantrasyonlarında meydana gelebilecek süpürme koagülasyon mekanizmasından kaynaklanabileceği ifade etmişlerdir. 1-2.5 ml/500 ml konsantrasyon aralığında artan PACS konsantrasyonu ile bulanıklık değeri düşerken zeta potansiyelinin arttığı belirlenmiştir (Şekil 4.21). Ölçülen zeta potansiyeli değerleri 0-15 mV aralığındadır. Koagülant konsantrasyonlarında fazla artış olduğunda önemli miktarda

metal hidroliz türü oluşur. Bu metal hidroliz türleri, çöktürülebilir süpürme floklarında pozitif yüklü partikülleri sıkıştırır. Bu nedenle, yüksek koagülant konsantrasyonlarıyla oluşturulan floklar pozitif yüke sahiptir.



Şekil 4.21. PACS konsantrasyonuna bağlı bulanıklık ve zeta potansiyeli değerleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Alüminyum üretimi için kullanılan boksit cevherinin yaklaşık % 35-40'ı kırmızı çamur artığı olarak açığa çıkmaktadır. Kırmızı çamur artıklarının ve yıkama sularının bertarafı ve yönetimi, alümina endüstrisinin karşılaştığı en zorlu sorunlardan birini oluşturmaktadır. Kırmızı çamur artıklarından yeraltı sularına kostik karışmasını önlemek için susuzlandırma işlemleri oldukça büyük önem taşımaktadır. Kimyasal flokülantlar; yüksek molekül ağırlıkları ve etkinlikleri nedeniyle bu amaçla yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat bu kimyasallar çevre ve sağlık sorunlarına neden olabilmektedirler. Bu çevresel kaygılar, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen doğal biyopolimerlerin kullanılmasının önemini artırmıştır. Bu çalışmanın amacı, kırmızı çamur artıklarının susuzlandırılmasında genellikle tercih edilen, ve çevresel risk taşıyan polielektrolitler yerine alternatif doğal polimer türlerinin belirlenmesi ve optimum çalışma şartlarının tespit edilmesidir.

Deneyisel çalışmalar Konya-Seydişehir Eti Alüminyum A.Ş.'ne ait kırmızı çamur numuneleri ile gerçekleştirilmiştir. Flokülasyon deneyleri için biyopolimer olarak: çitosan, lignin ve kitin kullanılmıştır. Sonuçların karşılaştırılması amacıyla anyonik, katyonik ve noniyonik polimerlerle de deneyler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca susuzlandırmada son yıllarda yaygın olarak kullanılan poli alüminyum klorür hidroksit sülfat (PACS) ile de deneyler gerçekleştirilmiştir.

Deneyisel çalışmalara başlamadan önce ilk olarak numune karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kırmızı çamur numunesinin D_{80} tane boyutu 10,4 μm olarak belirlenmiş ve XRD analiz sonuçlarına göre numunenin ana bileşenler olarak hematit ve silisten oluştuğu tesbit edilmiştir. Kırmızı çamur numunesinin zeta potansiyelinin pH 7-12 aralığında -20 mV ile -48.7 mV arasında değiştiği ve pH arttıkça yüzey negatifliğinin arttığı belirlenmiştir.

Kimyasal polimerlerle ilk flokülasyon çalışmaları farklı yük yoğunluğuna sahip katyonik flokülantlar ile farklı konsantrasyonlarda ve süspansiyonun doğal pH'ında gerçekleştirilmiştir. En düşük sonuç bulanıklığı, % 40 yük yoğunluğuna sahip katyonik

flokülan ile 5.6 NTU (10 mg/L polimer kons), %80 yük yoğunluğuna sahip katyonik flokülan ile 5 NTU (7 mg/L polimer kons) olarak elde edilmiştir. Her iki flokülan için belirlenen bu optimum konsantrasyonlarda flokülasyon verimi %99.5 olarak belirlenmiştir. Kimyasal polimerlerle gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda çökelme hızlı bir şekilde gerçekleştiği için çökelme süresinin belirgin bir etkisi gözlenmemiştir. Çalışılan katyonik polimerler için düşük konsantrasyonlarda şarj yoğunluğunun etkisi gözlenirken, en düşük bulanıklık değerlerinin elde edildiği 7 mg/L ve üzeri konsantrasyonlarda belirgin bir farklılık söz konusu olmamıştır. Her bir flokülan için optimum konsantrasyonda bulanıklık giderim verimi anyonik ve katyonik flokülan için %99, noniyonik flokülan için ise %96 olarak belirlenmiştir. Optimum konsantrasyonlar ve sonuç bulanıklıkları ise anyonik, katyonik ve noniyonik flokülanlar için sırasıyla; 1.1mg/L-9.2NTU; 9 mg/L-6.6 NTU; 8 mg/L-36 NTU olarak belirlenmiştir.

Biyopolimerlerle gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, Çitosan için 20 dk üzerinde çökelme süresinin belirgin bir etkisi gözlenmezken, özellikle lignin için en etkili bulanıklık giderimi 60 dk çökelme süresinde elde edilmiştir. Çitosan, Kitin ve Lignin için optimum konsantrasyonlar ve bu konsantrasyonlarda ulaşılan bulanıklık değerleri (30dk çökelme süresi için) sırasıyla, 10 mg/L-43,6 NTU;12 mg/L-139NTU ve 4 mg/L-150 NTU olarak belirlenmiştir. Lignin ile 60 dakikalık çökelme süresinde 4 mg/L konsantrasyonda 61 NTU sonuç bulanıklığı elde edilmiştir. Sonuç bulanıklık değerleri çitosan için belirli bir konsantrasyondan sonra yaklaşık sabitlenirken, Kitin ve lignin için belirli bir konsantrasyondan sonra bulanıklık değerlerinde artış gözlenmiştir.

Çalışılan biyopolimerler arasında en etkili sonuç çitosan ile elde edilmiştir. Çitosan için belirlenen optimum konsantrasyonda çalışma parametrelerinin (karıştırma hızı, karıştırma süresi, pH, sıcaklık) optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve karıştırma hızının çitosan için önemli bir etkisi gözlenmemiş, çalışılan koşullarda 3 dk karıştırma süresi ve sonrasında elde edilen sonuç bulanıklığının yaklaşık sabitlendiği tesbit edilmiştir. Sonuç olarak, 60 dev/dk karıştırma hızı ve 3 dakika karıştırma süresi optimum değerler olarak belirlenmiştir. Artan pH ile bulanıklık azalırken, süspansiyon sıcaklığındaki artış bulanıklığın artmasına neden olmuştur.

Çitosan konsantrasyonuna bağlı zeta potansiyeli ölçümlerinde azalan bulanıklıkla birlikte yüzey şarjlarında uyumlu şekilde 0' a yaklaştığı tesbit edilmiş ve çitosan için etkin koagülasyon mekanizması yül nötralizasyonu olarak belirlenmiştir.

Koagülasyon deneylerinde $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ve $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Her iki koagülant için 250 mg/L konsantrasyona kadar çalışılmış ve bu konsantrasyonda 60 dakika çökelme süresi sonucunda, $Al_2(SO_4)_3$ ve $FeCl_3$ ile sırasıyla 95.8 NTU, 78.4 NTU bulanıklık, %84.5, %87 verim değerlerine ulaşılmıştır.

Çitosan'ın koagülasyon etkinliğini geliştirmek amacıyla demir üç klorür ve alüminyum sülfat, ile dual flokülasyon deneyleri gerçekleştirilmiş ve her iki kimyasalın birlikte uygulanması koşulları için sonuçlar ayrıca değerlendirilmiştir. İlk aşamada optimum konsantrasyon olarak belirlenen 10 mg/L çitosan konsantrasyonu sabit tutularak değişen $FeCl_3$ ve $Al_2(SO_4)_3$ konsantrasyonlarında, ikinci aşamada ise 100 mg/L $FeCl_3$ ve $Al_2(SO_4)_3$ konsantrasyonları sabit tutularak değişen çitosan konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Değişen $FeCl_3$ ve $Al_2(SO_4)_3$ konsantrasyonlarında ulaşılan en düşük bulanıklık değerleri 150-200 mg/L $FeCl_3$ + 10mg/L çitosan ile sırasıyla 49.2-41.3 NTU olarak elde edilmiştir. Diğer sonuçlar 10 mg/L çitosan ile elde edilen 55 NTU sonuç bulanıklığının üzerindedir. Değişen çitosan konsantrasyonlarında çalışıldığında ise; $FeCl_3$ ile verimli sonuçlar elde edilemezken 8 mg/L çitosan + 100 mg/L $Al_2(SO_4)_3$ ile 28.6 NTU sonuç bulanıklık değerine ulaşılmıştır. Ancak çitosan ile ulaşılan 55 NTU sonuç bulanıklığı ile arada belirgin bir fark olmadığı düşünülürse fayda maliyet analizi açısından çok etkili bir koşul olamayacağı değerlendirilebilir. İki set halinde gerçekleştirilen deney sonuçları karşılaştırıldığında ise önce çitosan ilave edilmesi halinde daha düşük bulanıklık değerlerine ulaşılabilirdiği gözlenmiştir.

PACS'ın genel olarak çok hızlı bir şekilde çökelme sağlamakla birlikte oldukça yüksek hacimli ve gevşek bir çamur oluşumuna neden olduğu gözlenmiştir. PACS ile en düşük bulanıklık değeri 2,5ml/500 ml konsantrasyonda 6.7 NTU (10 dakika çökelme süresi) olarak ölçülmüştür.

Sonuç olarak biyopolimerlerin polielektrolitler kadar etkin olmadığı ancak sürdürülebilir çevre için alternatif bir yaklaşım olarak değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

5.2 Öneriler

Birçok madencilik şirketi mevcut ekonomik ortamda sürdürülebilirlik hedeflerini belirlerken, yalnızca mevcut cevher rezervlerinin daha verimli işlenmesine olanak sağlayan değil, aynı zamanda daha yeşil ve daha iyi sağlık, güvenlik sağlayan teknolojilere de artan bir ilgi duymaktadır. Bu, bakış açısı, cevherlerin zenginleştirilmesinde daha iyi bir bilimsel anlayışın geliştirilmesinin yanı sıra, zenginleştirme uygulamalarındaki yeni yöntemler ve ilerlemelerin geliştirilmesini de gerektirmektedir. Bu açıdan biyokoagülant/biyoflokülanların araştırmasının artırılması ve çeşitli atık susuzlandırılmasında kullanılabilirliği değerlendirilmelidir.

KAYNAKLAR

- Agnihotri, S.A., Mallikarjuna, N.N. ve Aminabhavi, T.M., 2004, Recent advances on chitosan-based micro- and nanoparticles in drug delivery, *Journal of Controlled Release*, 100, 5–28
- Agunbiade, M., Pohl, C. ve Ashafa, O., 2018, Biofloculant production from *Streptomyces platensis* and its potential for river and waste water treatment. *Brazilian journal of microbiology*, 49, 731-741.
- Aljuboori, A.H.R., Uemura, Y., Osman, N.B. ve Yusup, S., 2014, Production of a biofloculant from *Aspergillus niger* using palm oil mill effluent as carbon source, *Bioresour.Technol.*171,66–70.
- Alptekin, A., M., . 2006, "Doğal Taş Atıksularının Flokülasyon/Koagülasyon Yöntemiyle Arıtılması." Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon Kocatepe Üniversitesi (93).
- Altundogan H.S., Altundogan S., Tumen, F. ve Bildik M., 2022, Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud, *Waste Management*, 22, 357–363.
- Ang, W. L., Mohammad, A. W., Hilal, N. ve Leo, C. P., 2015, A review on the applicability of integrated/hybrid membrane processes in water treatment and desalination plants, *Desalination*, 363, 2-18.
- Ang, W. L., Mohammad, A. W., Benamor, A. ve Hilal, N., 2016, Chitosan as natural coagulant in hybrid coagulation-nanofiltration membrane process for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4), 4857-4862. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.03.029>.
- Arafa, R. A., El-Rouby, M. N., Abass, H. A. ve El-Khier, Z., 2014, Biofloculants produced by bacterial isolates from Egyptian soil 1-characterization and application of extracellular biofloculants and nanoparticles for treatment of river Nile water. *J. Pharm. Biol. Sci*, 9(5), 103-114. <https://doi.org/10.9790/3008-0952103114>.
- Arslan, S., Uçbeyiay, H., Çelikel, B., Baygöl, M., Avcu, S. ve Demir, G. K., 2015, ETI Aluminium red mud characteristics and evaluation of dewatering perfomance, Bauxite Residue Valorisation and Best Practices Conference 2015, Leuven, Belgium, 71-80.
- Atak, S., 1982, Flotasyon ilkeleri ve Uygulaması, İTÜ Maden Fakültesi, İstanbul

- Aziz, H.A.A., Sobri, N.I.M.I.M., 2015. Extraction and application of starch-based coagulants from sago trunk for semi-aerobic landfill leachate treatment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 16943–16950. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4895-7>.
- Baptista, A.T.A., Silva, M.O., Gomes, R.G., Bergamasco, R., Vieira, M.F.Vieira,A.M.S., 2017. Protein fractionation of seeds of *Moringa oleifera* lam and its application in superficial water treatment. *Sep. Purif. Technol.* 180, 114–124. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.040>.
- Besharati Fard, M., Hamidi, D., Alavi, J., Jamshidian, R., Pendashteh, A., Mirbagheri, S.A.,2021. Saline oily wastewater treatment using lallemantia mucilage as a natural coagulant: kinetic study, process optimization, and modeling. *Ind. Crop. Prod.* 163. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113326>.
- Bhalkaran, S., ve Wilson, L.D., 2016, Investigation of self-assembly processes for chitosan-based coagulant-flocculant systems: a mini-review, *International journal of molecular sciences*, 17:10, 1662. <https://doi.org/10.3390/ijms17101662>
- Bortoleto, D.A., Camargos, M.A., ve Davo, J.B., 2017, Powder flocculant application for Bayer residue sedimentation in the aluminium industry, *Holos*, 33:6, 217-223.
- Bouaouine, O., Bourven, I., Khalil, F., Baudu, M., 2018. Identification of functional groups of *Opuntia ficus-indica* involved in coagulation process after its active part extraction, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 11111–11119. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1394-7>.
- Carrier, M., Loppinet-Serani, A., Denux, D., Lasnier, J. M., Ham-Pichavant, F., Cansell, F. ve Aymonier, C. 2011, Thermogravimetric analysis as anew method to determine the lignocellulosic composition of biomass, *Biomass and Bioenergy* 35(1), 298-307.
- Cengiz, İ., Sabah E., Erkan, Z.E., 2004, ‘Geleneksel ve UMA Teknolojisinin Polimerlerin Flokülasyon Performansları Üzerine Bir Araştırma’, *Madencilik Dergisi*, Cilt 43, Sayı 1, s 15-20
- Chen Z., Li Z., Liu P., Liu Y., Wang Y., Li Q., He N. Characterization of anovel bioflocculant from a marine bacterium and its application in dye wastewater treatment. *BMC Biotechnol.*, 17 (2017), pp. 1-11, [10.1186/s12896-017-0404-z](https://doi.org/10.1186/s12896-017-0404-z)

- Chen, F., Liu, W., Pan, Z., Wang, Y., Guo, X., Sun, S., ve Jia, R. 2020, Characteristics and mechanism of chitosan in flocculation for water coagulation in the Yellow River diversion reservoir, *Journal of Water Process Engineering*, 34, 101191.
- Ciftci, H., ve Isık, S. 2017, Settling characteristics of coal preparation plant fine tailings using anionic polymers. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34, 2211-2217.
- Das, N., Ojha, N., ve Mandal, S. K. 2021, Wastewater treatment using plant-derived bioflocculants: Green chemistry approach for safe environment. *Water Science and Technology*, 83(8), 1797-1812.
- Devrimci, H.A., Yuksel, A.M., ve Sanin, F.D., 2012, Algal alginate: a potential coagulant for drinking water treatment, *Desalination* 299, 16–21. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.004>.
- Emrullahoğlu CB., Karademir H. ve Emrullahoğlu Ö.F., "Tuğla kırıklarının tuğla üretiminde kullanımı" 5.Endüstriyel Hammaddeler Semp. Bildiriler kitabı sh.199. 13-14 Mayıs 2004 İZMİR
- Fard, M.B., Hamidi, D., Yetilmezsoy, K., Alavi, J. ve Hosseinpour, F., 2021. Utilization of alyssum mucilage as a natural coagulant in oily-saline wastewater treatment. *J. Water Process Eng.* 40, 101763. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101763>.
- França, S., Trampus, B., Gonçalves, A., ve Cunha, P., 2018, Particle aggregation and dewatering of red mud for dry stacking. In *Proceedings of 5th International Seminar on Tailings Management*.
- Frantz, T.S., Fariasde, B.S., Leite, V.R.M., Kessler, F., Cadaval, T.R.S.A. ve Pintode, L.A.A., 2020. Preparation of new biocoagulants by shrimp waste and its application in coagulation-flocculation processes. *J. Clean. Prod.* 269, 122397. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122397>.
- Gandiwa, B.I.I., Moyo, L.B.B., Ncube, S., Mamvura, T.A.A., Mguni, L.L.L. ve Hlabangana, N., 2020, Optimisation of using a blend of plant based natural and synthetic coagulants for water treatment: (Moringa oleifera-cactus opuntia-alum blend). 34, 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2020.07.005>
- Gao, B.Y., Abbt-Braun, G., ve Frimmel, F.H, 2006, Preparation and evaluation of polyaluminum chloride sulfate (PACS) as a coagulant to remove natural organic matter from water, *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, 34:5, 491-497.

- Gao, B. Y., Yue, Q. Y. ve Wang, B. J., 2003, Electrophoretic nature and evaluation of poly-aluminum-chloride-sulfate (PACS) as a coagulant for water and wastewater treatment. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 38(5), 897-907.
- Gregory, J., ve Barany, S., 2011, Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures, *Advances in colloid and interface science*, 169:1, 1-12.
- Günay, E., Arslan, E. G., Kılıç, Y., Yılmaz, N., Kara, M. ve Marşoğlu, M. (2012). The utilization of waste red mud for colouring of city furnitures. *Waste Management&Research*,
- Hasan, H.A., Ezril Hafiz, R., Muhamad, M.H., Sheikh Abdullah, S.R., Hasan, H.A., Ezril Hafiz, R., Muhamad, M.H., Sheikh Abdullah, S.R., Hassimi, A.H., Ezril Hafiz, R., Muhamad, M.H., Sheikh Abdullah, S.R., 2020. Bioflocculant production using palm oil mill and sago mill effluent as a fermentation feedstock: characterization and mechanism of flocculation. *J. Environ. Manag.* 260.
- Hocking, M.B., Klimchuk, K.A., ve Lowen, S., 1999, Polymeric flocculants and flocculation. 177-203 <https://doi.org/10.1081/MC-100101419>
- Hogg R., Flocculation and Dewatering, *Int. J. Miner. Process.*, 2000,58,223-236
- Hosny, R., Fathy, M., Ramzi, M., Moghny, T. A., Desouky, S. E. M., ve Shama, S. A. 2016, Treatment of the oily produced water (OPW) using coagulant mixtures. *Egyptian Journal of Petroleum*, 25(3), 391-396.
- Hua, Y., Heal, K. V. ve Friesl-Hanl, W. 2017, The use of red mud as an immobiliser for metal/metalloid-contaminated soil: A review. *Journal of hazardous materials*, 325, 17-30.
- Huang, X., Sun, S., Gao, B., Yue, Q., Wang, Y. ve Li, Q., 2015, Coagulation behavior and flocc properties of compound bioflocculant–polyaluminum chloride dual-coagulants and polymeric uminum in low temperature surface water treatment. *J. Environ. Sci.* 30, 215–222. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.07.033>.
- Igwegbe, C.A., Onukwuli, O.D., Ighalo, J.O. ve Menkiti, M.C., 2021, Bio-coagulation-flocculation (BCF) of municipal solid waste leachate using picralima nitida extract: RSM and ANN modelling. *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* 4, 100078.
- İpekoğlu, Ü., 1997. Susuzlandırma ve yöntemleri, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

- İpekoğlu, Ü., 1985, Susuzlandırma (Katı-Svı Ayrımı) ve Yöntemleri, Maden Mühendisliği Bölümü, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi, İzmir.
- Johnson, I., Ali, M. A. S., & Kumar, M. (2019). Cyanobacteria/microalgae for distillery wastewater treatment-past, present and the future. In *Microbial wastewater treatment* (pp. 195-236). Elsevier. 7.00010-5.
- Kara, M., Eker_M, A. ve Emrullahoğlu, Ö. F., “Katkılı Kırmızı Çamurun Yapı Malzemesi Olarak Kullanım İmkanlarının Araştırılması”, 8. Uluslararası Metalürji ve Malzeme Kongresi, II.Cilt, Sayfa 1435-1440, İstanbul 6-9, Haziran 1995.
- Kaur, S., ve Dhillon, G. S., 2014, The versatile biopolymer chitosan: potential sources, evaluation of extraction methods and applications. *Critical reviews in microbiology*, 40(2), 155-175.
- Kılıç, Y., Arslan, E.G, Kara, M., et. al., “Utilization of Red Mud as a Pigment in the Production of Paving Stone and Curb Stone”, II. International Ceramic, Glass, Porcelain, Enamel, Glaze and Pigment Congress, Eskişehir, 2011.
- Kılıç Y., Günay E., Marşoğlu M., From Hazardous Red Mud Waste to Non-Hazardous Commercial Products, Published by De Gruyter November 10, 2014
- Kılıç Y., Günay E. ve Marşoğlu M., 2013, ‘Investigation of environmental compliance performance of coloured concretes produced from waste red mud’ Araştırma Makalesi, Sigma Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi, Cilt: 31 Sayı: 3, 409 - 419, 01.09.2013
- Kumar, P.S., Vaibhav, K.N., Rekhi, S. ve Thyagarajan, A., 2016, Removal of turbidity from washing machine discharge using *Strychnos potatorum* seeds: parameter optimization and mechanism prediction. *Resour. Technol.* 2, S171–S176.
- Kurniawan, S.B., Abdullah, S.R.S., Othman, A.R., Purwanti, I.F., Imron, M.F., Ismail, N.Izzati, Ahmad, A. ve Hasan, H.A., 2021, Isolation and characterisation of biofloculant producing bacteria from aquaculture effluent and its performance in treating high turbid water. *J. Water Process Eng.* 42, 102194.
- Kurniawan, S. B., Abdullah, S. R. S., Imron, M. F., Said, N. S. M., Ismail, N. I., Hasan, H. A.,... ve Purwanti, I. F., 2020, Challenges and opportunities of biocoagulant/biofloculant application for drinking water and wastewater

- treatment and its potential for sludge recovery. *International journal of environmental research and public health*, 17(24), 9312.
- Lee, H. V., Hamid, S. B. A. ve Zain, S. K. 2014, Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. *The Scientific World Journal*, 2014, 20.
- Leiviskä, T., Sarpola, A., ve Tanskanen, J., 2012, Removal of lipophilic extractives from debarking wastewater by adsorption on kaolin or enhanced coagulation with chitosan and kaolin, *Applied clay science*, 61, 22-28.
- Li, L.Y. 2001, A study of iron mineral transformation to reduce red mud tailings. *Waste management*, 21(6), 525-534.
- Lim, K.S., Sethu, V. ve Selvarajoo, A., 2021, Natural plant materials as coagulant and flocculants for the treatment of palm oil mill effluent. *Mater. Today Proc.* <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.483>.
- Liu, W., Yang, J., ve Xiao, B. 2009, Review on treatment and utilization of bauxite residues in China. *International Journal of Mineral Processing*, 93(3-4), 220-231.
- Liu, D. ve Peng, Y., 2014, Reducing the entrainment of clay minerals in flotation using tap and saline water, *Powder Technology*, 253, 216-222.
- Lotfi, I., Ebrahimi, A., ve Hajian, M., 2014, Comparison study of turbidity removal using synthesized poly-aluminum chloride-sulfate and poly-aluminum chloride in aqueous solutions, *International Journal of Environmental Health Engineering*, 3(December), 1-6.
- Lotfi, I., Ebrahimi, A. Ve Hajian, M., 2023, Comparison study of turbidity removal using synthesized poly-aluminum chloride-sulfate and poly-aluminum chloride in aqueous solutions, *International Journal of Environmental Health Engineering* , 3(3), May-June 2014, 1-6. https://ijehe.mui.ac.ir/article_27081.html
- Luo, Y., Gao, B., Yue, Q. ve Li, R., 2018, Application of enteromorpha polysaccharides as coagulant aid in the simultaneous removal of CuO nanoparticles and Cu²⁺: effect of humic acid concentration. *Chemosphere* 204, 492–500.
- Ma, J., Fu, K., Shi, J., Sun, Y., Zhang, X. ve Ding, L., 2016, Ultraviolet-assisted synthesis of polyacrylamide-grafted chitosan nanoparticles and flocculation performance. *Carbohydr. Polym.* 151, 565–575. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.002>.

- Menkiti, M.C. ve Ejimofor, M.I., 2016, Experimental and artificial neural network application on the optimization of paint effluent (PE) coagulation using novel Achatinoidea shell extract (ASE). *J. Water Process Eng.* 10, 172–187. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2015.09.010>.
- Meyers, S.P., No, H.K. ve Lee, K.S. 1989, Isolation and characterization of chitin from crawfish shell waste, *J. Agric. Food Chem.* 37, 575.
- Miyashiro, C.S., Mateus, G.A.P., dos Santos, T.R.T., Paludo, M.P., Bergamasco, R. ve FagundesKlen, M.R., 2021, Synthesis and performance evaluation of a magnetic biocoagulant in the removal of reactive black 5 dye in aqueous medium. *Mater. Sci. Eng. C* 119, 111523. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2020.111523>.
- Mohan, D., Pittman, C.U. ve Steele, P.H., 2006, Pyrolysis of wood/biomass for biooil: a critical review. *Energy&Fuels*, 20(3), 848-889.
- Momeni, M.M., Kahforoushan, D., Abbasi, F. ve Ghanbarian, S., 2018, Using Chitosan/CHPATC as coagulant to remove color and turbidity of industrial wastewater: optimization through RSM design. *J. Environ. Manage.* 211, 347–355. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.031>.
- Mpofu, P., Mensah, J. A. ve Ralston, J., 2003, Investigation of the effect of the polymer structure type on flocculation rheology and dewatering behaviour of kaolinite dispersions, *International journal of Mineral Processing*, vol 71, 268
- Muş S., 2015, Seydişehir Eti Alüminyum İşletmesi Kırmızı Çamur Atık Barajı, Mühendislik ve Çevre Jeolojisi, Yüksek Lisans Tezi, Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, İTÜ.
- Mymrin, V., Alekseev, K., Fortini, O. M., Aibuldinov, Y. K., Pedroso, C. L., Nagalli, A., ... ve Costa, E. B., 2017, Environmentally clean materials from hazardous red mud, ground cooled ferrous slag and lime production waste. *Journal of Cleaner Production*, 161, 376-381.
- Namlı S., Kırmızı Çamur ile Sulardan Arseniğin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cevher Hazırlama Mühendisliği Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, İTÜ, 2014.
- Nasser, M. S. ve A.E. James. 2006, The effect of polyacrylamide charge density and molecular weight on the flocculation and sedimentation behaviour of kaolinite suspensions, *Separation and Purification Technology* (52):241-252

- Özgün M. A., Kırımızı Çamur Üretimi ve Değerlendirme Olanakları, Yüksek Lisans Semineri, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Süleyman Demirel Üniversitesi, 2012.
- Pandey, K. K. 1999. A study of chemical structure of soft and hardwood and woodpolymers by FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 71, 1969-1975.
- Patience, M., J. Addai-Menash ve J. Ralston. 2003, Investigation of the effect of polymer type on flocculation, rheology and dewatering behaviour of kaolinite dispersions, *Int. J. Miner. Process* (71):247-268
- Pera, J., Boumaza, R., ve Ambroise J., 1997, Development of a pozzolanic pigment from red mud. *Cement and Concrete Research*. 27:1513–1522.
- Porwal H.J., A.V. Mane A.V. ve Velhal G., Biodegradation of dairy effluent by using microbial isolates obtained from activated sludge, *Water Resources and Industry* Volume 9, March 2015, Pages 1-15
- Renault, F., Sancey, B., Badot, P. M., ve Crini, G. 2009, Chitosan for coagulation/flocculation processes—an eco-friendly approach. *European Polymer Journal*, 45(5), 1337-1348.
- Rinaudo, M. 2006, Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in polymer science*, 31(7), 603-632.
- Saeed, A., Fatehi, P., ve Ni, Y., 2011, Chitosan as a flocculant for pre-hydrolysis liquor of kraft-based dissolving pulp production process, *Carbohydrate Polymers*, 86:4, 1630-1636.
- Salaghi, A., Diaz-Baca, J. A., ve Fatehi, P. 2023, Enhanced flocculation of aluminum oxide particles by lignin-based flocculants in dual polymer systems. *Journal of Environmental Management*, 328, 116999.
- Salehizadeh H. ve Shojaosadati SA., 2001, Extracellular biopolymeric flocculants: Recent trends and biotechnological importance. *J. Biotechnol. Adv.* 19: 371-385
- Saleem, M. ve Bachmann, R.T., 2019, A contemporary review on plant-based coagulants for applications in water treatment. *J. Ind. Eng. Chem.* 72, 281–297.

- Sglavo, V.M., Campostrini, R., Maurina, S., Carturan, G., Monagheddu, M., Budroni, G., ve Cocco, G., 2000, Bauxite ‘red mud’ in the ceramic industry. Part 1: thermal behavior, *Journal of the European Ceramic Society*, 20:235–244.
- Shamsnejati, S., Chaibakhsh, N., Pendashteh, A.R.R. ve Hayeripour, S., 2015. Mucilaginous seed of *Ocimum basilicum* as a natural coagulant for textile wastewater treatment. *Ind. Crop. Prod.* 69, 40–47.
- Shan, T.C., Matar, M.Al, Makky, E.A. ve Ali, E.N., 2017, The use of *Moringa oleifera* seed as a natural coagulant for wastewater treatment and heavy metals removal. *Applied Water Science*, 7,1369–1376.
- Sivamohan, R., 1990. The problems of recovering very fine particles in mineral processing - a review. *International Journal Mineral Processing*, 28, 247- 288
- Snars, K., ve Gilkes, R.J., 2009, Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications, *Applied Clay Science*, 46:13–20.
- Somasundaran, P. ve Das, K.K., 1998. Flocculation and selective flocculation an overview. *Innovation in Mineral and Coal Processing*, Atak S., Önal G., Çelik M.S. Çelik (eds.), A.A. Balkema Publishers, Rotterdam, Netherlands.
- Srikanth, S., Ray, A.K., Bandopadhyay, A. ve Ravikumar, B., 2005, Phase constitution during sintering of red mud and red mud-fly ash mixtures, *Journal of the American Ceramic Society*, 88:2396–2401.
- Sutar, H., Mishra, S.C., Sahoo, S.K., ve Maharana, H.S., 2014, Progress of red mud utilization: An overview, *American Chemical Science Journal*, 4:3, 255-279.
- Szygła, A., Guibal, E., Palacín, M. A., Ruiz, M., ve Sastre, A. M. 2009, Removal of an anionic dye (Acid Blue 92) by coagulation–flocculation using chitosan. *Journal of Environmental Management*, 90(10), 2979-2986.
- Şener, A.G., Zeolit Süpansiyonunun Farklı Değerlikli Katyonlara Sahip İnorganik Tuzlar ile Koagülasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Entitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Selçuk Üniversitesi, 2013.
- Taiwo, A.S., Adenike, K. ve Aderonke, O., 2020, Efficacy of a natural coagulant protein from *Moringa oleifera* (Lam) seeds in treatment of Opa reservoir water, Ile-Ife Nigeria. 6, e03335. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03335>.

- Teh, C.Y., Wu, T.Y. ve Juan, J.C., 2014, Potential use of rice starch in coagulation flocculation process of agro-industrial wastewater: treatment performance and flocs characterization. *Ecol. Eng.* 71, 509-519.
- Trampus, B.C., ve Franca, S.C., 2020, Performances of two flocculants and their mixtures for red mud dewatering and disposal based on mineral paste production, *Journal of Cleaner Production*, 257, 120534.
- Ogawa, K., Yui, T., ve Okuyama, K. 2004, Three D structures of chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 34(1-2), 1-8.
- Özacar, M., S ve Engil, I.A., 2000. Effectiveness of tannins obtained from valonia as a coagulant aid for dewatering of sludge. *Water Res.* 34, 1407–1412.
- Patil, S. V. ve Thorat, B. N., 2022, Mechanical dewatering of red mud. *Separation and Purification Technology*, 121157.
- Rahim, N.S.A., Othman, N., Fahirah, S.N., Asharuddin, S.M. ve Malek, M.A., 2019. Turbidity, COD and total suspended solid removal: application of natural coagulant cassava peel starch. *Int. J. Recent Technol. Eng.* 8, 213–221.
- Vachon, P., Tyagi, R.D., Auclair, J.C. ve Wilkinson, K.J., 1994, Chemical and biological leaching of aluminum from red mud, *Environmental Science and Technology*. 28:26–30.
- Vigneshwaran, S., Karthikeyan, P., Sirajudheen, P. ve Meenakshi, S., 2020. Optimization of sustainable chitosan/Moringa. oleifera as coagulant aid for the treatment of synthetic turbid water – a systemic study. *Environ. Chem. Ecotoxicol.* 2, 132140
- Vijayaraghavan, G. ve Shanthakumar, S., 2016. Performance study on algal alginate as natural coagulant for the removal of Congo red dye. *Desalin. Water Treat.* 57, 6384–6392. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1008578>.
- Yalçın, N., 1996, Kırmızı Çamurun Seramik Endüstrisinde Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- Yang, H., Kang, J.-K., Park, S.-J. ve Lee, C.-G., 2021, Effect of pyrolysis conditions on food waste conversion to biochar as a coagulant aid for wastewater treatment. *J. Water Process Eng.* 41, 102081.

- Yang, J. ve Xiao, B. 2008, Development of unsintered construction materials from red mud wastes produced in the sintering alumina process. *Construction and Building Materials*, 22(12), 2299-2307.
- Zhang, M. ve Peng, Y., 2015, Effect of clay minerals on pulp rheology and the flotation of copper and gold minerals, *Minerals Engineering*, 70, 8-13.
- Zhao, S., Sun, Q., Gu, Y., Yang, W., Chen, Y., Lin, J., Dong, M., Cheng, H., Hu, H. ve Guo, Z., 2020, Enteromorpha prolifera polysaccharide based coagulant aid for humic acids removal and ultrafiltration membrane fouling control. *Int. J. Biol. Macromol.* 152, 576–583. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.273>.
- Zaidi, N.S., Muda, K., Loan, L.W., Sgawi, M.S. ve Rahman, M.A.A., 2019, Potential of fruit peels in becoming natural coagulant for water treatment. *Int. J. Integr. Eng.* 11, 140–150.
- Zouboulis, A.I. ve Tzoupanos, N., 2010, Alternative cost-effective preparation method of polyaluminium chloride (PAC) coagulant agent: Characterization and comparative application for water/wastewater treatment, *Desalination*, 250:1, 339-344.