

SU ARITMA TEKNOLOJİSİNDEKİ KOLLOİDLERİN KARARLILIK ESASLARI

THE FUNDAMENTALS OF THE STABILITY OF COLLOIDS IN THE WATER TREATMENT TECHNOLOGY

Sami ŞAHİN^{1*}

¹*İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Bölümü, Maslak, 34469, İstanbul, Türkiye*

Geliş Tarihi: 10 Şubat 2009

Kabul Tarihi: 25 Mart 2009

ÖZET

Kolloidler, 10 Å ile 1000 Å arasında olan ve görülebilir büyüklük ile moleküler büyüklük arasında yer alan taneciklerdir. Kolloidal çözelti ile geçici süspansiyon ve kolloidal çözelti ile çözelti arasındaki sınır belirlenemez. Kolloidal çözeltiler iç ve dış fazlar arasındaki ilişkiye bağlı olarak iki genel gruba ayrılır. Bunlar liyofobik kolloidler ve liyofilik kolloidlerdir. Kolloidal çözeltiler, koruyucu madde ilavesi, elektrik yükü kazanması, Brownian hareketi ile kararlı yapılıdır.

Anahtar Kelimeler: Kolloid, proses, süspansiyon, koagülasyon, flokülasyon.

ABSTRACT

Colloids fall into an intermediate position between molecular size and visible size, and range in diameter from 10 to 1000 Angstroms. There is no fine line of demarcation between solutions and colloidal suspensions, and between colloidal suspensions and temporary suspensions. Colloidal suspensions may be grouped into two general systems depending on the relationship between the internal and external phases. These are called lyophobic colloids and lyophilic colloids. Colloidal suspensions are stabilized by Brownian movement, the acquisition of an electric charge or the addition of a protective agent.

Key Words: Colloid, process, suspension, coagulation, flocculation.

1. GİRİŞ

Tabiatta kimyasal yünden saf su bulunmaz. Yağmur suyunda bile azot, oksijen ve karbondioksit gazları, anorganik tuzlar ve yerel şartlara bağlı olarak asılı maddeler bulunur. Yağmur suyu yeraltı

* Sorumlu yazar: sahinsam@itu.edu.tr

suyunun kaynağıdır. Yağmur suyu zemin içerisinde süzülürken, zeminde bulunan anorganik ve organik yapılı maddeleri de bünyesine alır. Bu nedenle yeraltı suyunun bileşimi yağmur suyundan farklıdır. Genel bir kural olarak yüzey suları insanların çeşitli faaliyetleri sonucu az veya çok oranda kirlenir. Birçok ülkede yeraltı suyu kaynakları sınırlıdır ve artan içme, kullanma ve sanayi suyu ihtiyacını karşılayamaz. Bunun sonucu, kullanma ve sanayi suyu üretimi için yüzey sularından faydalanma zorunlu olur. Tabiatta hazır olarak bulunan sular çok nadir haller dışında içme, kullanma ve sanayi ihtiyaçları için doğrudan doğruya kullanılamazlar. Bu nedenle suların bir arıtma işleminden geçirilmesi gerekir.

Çevre, dünya yüzeyinde yaşayan canlılar ile yaşam için gerekli olan hava, su ve topraktan oluşan bir sistem olarak tarif edilebilir. Bu sistem doğal bir gelişimin ürünlerini oluşturan varlıklar ile dünya yüzeyinin fiziksel ve kimyasal bileşiklerinden ibarettir. Çevre sistemi kendini yenileyemediğinden, oluşumun duraklaması ve geriye dönüşü imkânsızdır. Bu sebeple içinde yaşamak mutluluğuna eriştiğimiz tabiattaki doğal denge yok edilecek veya yok edilme noktasına getirilecek olursa yeni baştan doğal veya suni olarak kendisini yenileyemez. İnsanın varlığını sürdürebilmesi açısından da önemli olan bu dengeler karşılaştıkları yeni yükleri kaldıramaz hale geldikçe, dengesizlikler meydana gelir. İnsanlık tarihinin son iki yılı bilimsel ve teknolojik gelişmenin yoğunluk kazandığı bir dönem olmuştur. Sanayileşmeye paralel olarak insan, doğa ve toplum dengesinde değişiklikler meydana gelmiştir. Doğal dengenin bozulmaması için bazı kısıtlamaların gerekli olduğu fikri ise henüz son yüzyılda yaygın olarak anlaşılabilmiştir. Doğal denge bozulmadan kalkınma sağlanmalıdır.

Bitki örtüsünün parçalanması, minerallerin çözünmesi sonucu yüzeysel sulara karışan doğal kirleticiler ve sanayinin gelişmesi ile artan suni kirleticiler su kalitesini bozar. Sulardaki kirliliğin kimyasal arıtma metotlarıyla yapılması son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Kirli sular, çözünmüş anorganik ve organik maddeler, bakteri ve biyolojik atıkları içerir. Kaba tanecikler basit çökelme ile uzaklaştırılabilir. Küçük tanecikler floküle edilerek büyük taneciklere dönüştürülüp ortamdan giderilebilir. Suyu renk veren koloidal

dağılmış bileşiklerin uzaklaştırılması ise koagülasyon ve flokülasyon ile mümkündür.

Kolloid kimyası, sanayi kimya, tıp ve diğer alanlarda oldukça önem kazanmıştır. Birçok sanayi kimya problemlerini kolloid kimya metotları ile çözmek mümkündür. Zira sanayide kullanılan maddelerin çoğu kolloidal yapıdadır. Örneğin; sanayide çok kullanılan selüloz ve nişasta kolloiddir. Sentetik deterjanlar ve sabunlar suda kolloidal çözelti verirler. Boyanın, zatkın bir yüzeye uyum sağlaması da kolloid kimyasının ilgi alanına girer (Lonford, 1959; Türk, 1968).

Kolloidlerin Önemi

Tabiatta hazır olarak bulunan su kaynaklarının çok nadir haller dışında, içme, kullanma ve sanayi ihtiyaçları için doğrudan doğruya kullanılmaları mümkün değildir. Bu nedenle suların bir arıtma işleminden geçirilmesi zorunludur.

Bir su arıtma tesisinde su, uygulama sırasına göre çeşitli işlemlerden geçirilir. Kimyasal yumaklaştırma ve pıhtılaştırma, alüminyum sülfat, demir klorür gibi yumaklaştırma maddeleri ilave etmek suretiyle çökmeyen ve kolloidal maddeleri çökebilen yumaklar haline getirerek sudan uzaklaştırmak mümkündür. Kimyasal çöktürme reaksiyonlarının mekanizması oldukça karışıktır. Verilen reaksiyonlar olayın belirli bir kısmını açıklar. Pıhtılaştırmanın en çok bilinen çeşitleri şunlardır; adsorptif pıhtılaştırma, kolloidal taneciklerin elektriksel yükünün yüzeyde tutulabilen bazı özel maddeler ilave edilerek kararlılığının bozulmasıdır.

Elektrostatik pıhtılaştırma, kolloidal taneciklerin arasındaki elektrostatik itmelerin elektrolit eklemek suretiyle azaltılması ve kolloidlerin kararlılığının bozulmasıdır. Köprülü pıhtılaştırma, ortama makromolekül veya polielektrolit eklemek suretiyle, kolloidal tanecik ve polielektrolit arasında köprü oluşturmak ve kolloidal taneciklerin kararlılığının bozulmasıdır. Sürüklemeli pıhtılaştırma, çözeltiliye metal hidroksit oluşturacak reaktifler ilave edilerek kolloidal taneciklerin yumaklarla ortadan uzaklaştırılmasıdır.

Birçok sanayi kimya problemlerini kolloid kimya yöntemleri ile çözmek mümkündür. Zira sanayide kullanılan maddelerin çoğu

kolloidal yapıdadır. Örneğin, kauçuk, selüloz, reyon, nişasta kolloidaldır. Sentetik deterjanlar suda kolloidal çözelti verirler ve bu maddelerin temizleme özelliği kolloid kimya problemidir. Boyanın, zamkın bir yüzeye uyum sağlaması, yağlama işlemleri tamamen kolloid kimyanın kapsamına girer. Bitkilerin beslenmesinde, toprağın önemli bir kısmını teşkil eden humus bir kolloiddir. Canlıların yapısında da kolloidal maddeler çoktur. Kimyasal bileşimlerine göre kolloidal çözeltileri iki gruba ayırmak mümkündür. Anorganik kolloidler, elementlerin, oksit ve hidroksitlerin, tuzların meydana getirdiği üç gruba ayrılır. Organik kolloidler, homopolar sol, hidroksi sol, heteropolar sol olmak üzere üç gruba ayrılır.

2. PIHTILAŞTIRMA

Pıhtılaştırma işleminin detaylı olarak incelenmesi için kolloidlerin özelliklerini iyi bilmek gerekir. Bir sıvı içinde koloidal taneciklerin bulunması haline koloidal çözelti denir. Ancak bu çözelti gerçek anlamda bir çözelti değildir. Kolloidal tanecikler suda dağılmaz oldukları takdirde bir kolloidal sistem var olur. Kolloidal bir çözeltilde bulunan taneciklerin birleşerek daha büyük taneciklere dönüşmesi koagülasyon genel terimi ile tanımlanır. Fakat bugün koagülasyon tanımı içinde koagülasyon ve flokülasyon tanımları yer almaktadır. Yapılan araştırmalarla kolloidal çözeltilerin özellikleri açıklandıkça koagülasyon ve flokülasyon terimleri daha iyi anlaşılmaktadır. Verilen en geniş tanımlamada, koagülasyon ve flokülasyon tanımları floklaşma genel terimi içinde incelenir (Şahin, 1992; Şahin, 1993). Koagülasyonda iyon, atom ve moleküllerin birbirleri arasındaki bağları göz önüne almaksızın dağınık veya belirli bir sıraya göre bir araya gelmesinden oluşan, partikül aglomerasyonu işlemlerinin hepsini içerir. Partikül taşınması ile kararlılığının bozulmasını beraberce kapsamına alır. Buna karşılık flokülasyon tanımında sadece partiküllerin taşınmaları ile ilgili oluşumlar belirtilir. Floklaşma çeşitleri ile çökme arasındaki farklar Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1: Kolloidal Kararlılığın Bozulmasıyla Meydana Gelen Olaylar

	Floklaşma			
	Adsorpsiyon			
	Koagülasyon	Koagülasyon	Flokülasyon	Beraber Çökme
1. Floklaştırıcılar veya çöktürücüler	Hidrolizlenmeyen karşı iyonlar	Hidrolizleyen tuzlar	Polimer ve polielektrolitler	Hidrolizleyen tuzlar
2. Elektrostatik etki	Çok etkili	Önemli	İkinci derece önemli	Önemsiz
3. Kimyasal etki	Etkisiz	Önemli	Çok etkili	Önemsiz
4. Optimal agregasyon için zeta potansiyel	Sıfıra yakın	Sıfıra yakın	Genellikle sıfır değil	Herzaman sıfır değil
5. Alınan agregaların fiziksel özellikleri	Çökelek yoğun ve parçalanmaz	Çökelek yoğun parçalanmaz, suyu kolay giderilebilir	Parçalanabilir, kolay filtrelenebilir	Floklu çökelek, hacimli, düşük yoğunlukta sıkıştırılabilir

Liyofob bir koloidal çözelti hazırlandıktan sonra, bir müddet kendi haline bırakılırsa belli bir süre sonra özelliklerinin değiştiği görülür. Bazı çözeltiler yavaş bazı çözeltiler ise hızlı değişime uğrarlar. Çözeltideki tanecik boyutunun büyümesi önemli bir değişiklik sayılır. Çözelti içinde çarpışan tanecikler daha büyüklerini oluştururlar ve ağırlaşan tanecikler kabın dibine çökürlür. Liyofob koloidal taneciklerin elektrolitlerle pıhtılaşması kolloid kimyasının önemli konularından biri sayılmaktadır. Bu konuda çok sayıda araştırma yapılmasına rağmen henüz tam aydınlatılmamıştır. Elektrolitlerin koloidal çözelti üzerindeki etkisini incelemek için bazı deneyler yapılmaktadır. Bir seri deney tüpüne eşit hacimlerde koloidal çözelti konur ve bunlara eşit hacimlerde fakat çeşitli konsantrasyonlarda herhangi bir elektrolit ilave edilir. Eklenen elektrolit çözeltilerinin konsantrasyonları, düzenli olarak arttırılmalı veya azaltılmalıdır. Karışımlar hazırlandıktan belli bir süre sonra deney tüpleri incelenir ve pıhtılaşmayı oluşturan elektrolit konsantrasyonu belirlenir. Deney tüplerindeki sodyum klorür

konsantrasyonlarını 0,08; 0,07; 0,06; 0,05; 0,04; 0,03; 0,02 ve 0.01 mol/L alalım. Bu tüplerde 5'er cm³ gümüş solu çeşitli konsantrasyonlardaki sodyum klorür çözeltileri ile karıştırılır. Tüplerdeki pıhtılaşma durumu 20 saat sonra incelenir. Baştan itibaren 0,06 mol/L NaCl konsantrasyonuna kadar olanlar pıhtılaşmış fakat ondan küçük konsantrasyonlar değişmemiş ise kolloidal gümüş çözeltisinin 0,06 mol/L NaCl ile pıhtılaşmış ve 0,05 mol/L NaCl ile pıhtılaşmadığı anlaşılır. Pıhtılaştırma değeri elektrolit ilavesinden iki saat sonra incelenen kolloidal çözeltinin dağılma derecesinde bir azalma gösteren minimum elektrolit konsantrasyonudur. Kolloidal bir çözeltide pıhtılaşma olayı taneciklerin büyümesi ve çökmesi manasına geldiği için değişik metotlarla incelenmektedir. Bu amaçla elektronmikroskop, ultramikroskop ve X-ışınları metotlarından faydalanılmaktadır. Ayrıca türbidite ölçümleri de pıhtılaşma hakkında yeterli bilgi vermektedir. Türbidite tanecik boyutu ve molekül ağırlığı ile doğru orantılı olarak arttığından kolloidal çözeltide tanecik boyutlarının büyümesi türbidite ölçmeleri ile kolaylıkla incelenebilir. Bir kolloidal çözelti için türbidite ile zaman arasında çizilen grafik absise paralel devam ediyorsa yani zamanla türbidite değişimi olmuyorsa bu hal tanecik boyutlarının sabit kaldığını ve kolloidal çözeltinin kararlı olduğunu belirtir (Jirgensons and Straumanis, 1954). Şayet grafikte zamanla türbidite artışı varsa bu hal taneciklerin büyüdüğünü ve kolloidal çözeltinin kararsız olduğunu belirtir.

Kolloidal taneciklerin elektrolitlerle pıhtılaşması zıt işaretli iyonların tanecikleri nötralleştirmeleri ile mümkün olmaktadır. Nötralleşen tanecikler ise birbirleriyle çarpışarak daha büyük tanecikler meydana getirirler ve çöklerler. Kolloidal taneciklerin elektrolitlerle pıhtılaşmasının taneciklerin yük kaybetmesi sonucu olduğu bu taneciklerin yük miktarının tespiti ile kesinlik kazanmıştır.

Bir kolloidal çözelti ısıtılarak, karıştırılarak ve alkol ilave etmek suretiyle elektrolitlere karşı hassasiyeti arttırılabilir. Çökme işlemlerini kolaylaştırmak için kuvvetli çalkalama yapılmaktadır. Örneğin, krom oksit ve demir hidroksitin verdiği kolloidal çözeltiler çalkalama ile çökmektedir. Arsenik sülfür bileşiğinin verdiği kolloidal çözelti ise kaynama ve donma ile pıhtılaşır. Bazı kolloidal çözeltiler ise elektron demeti göndermekle bile pıhtılaşmaktadır.

Elektrolit olmayan maddelerde kolloidal çözeltinin kararlılığına tesir eder. Örneğin, gümüşün verdiği kolloidal çözelti kloroform ile çalkalanırsa çökme hassasiyeti artar. Suda çok az çözünen kapiler aktif maddelerin ilavesi de kolloidal çözeltinin pıhtılaşmaya karşı hassasiyetini arttırmaktadır. Alkoller, aseton ve eter gibi bileşikler aktif maddelerdir. Elektrolit olmayan bu maddelerin fazla miktarda ilave edilmesi bazı kolloidal çözeltilerin kararlılıklarını artırıcı olarak tesir eder. Alkoller genel olarak kolloidal çözeltilerin pıhtılaşma hassasiyetini arttırırken hacim olarak % 50 propanol ise sodyum klorür çözeltisine karşı kolloidal çözeltinin kararlılığını arttırıcı etki eder (Jirgensons and Straumanis, 1954; Dull and Metcalfe, 1962; Clair et al., 1967).

Liyofil Kolloidlerle Pıhtılaşma İşlemi

Birçok kimyasal operasyonlarda, kolloidal dağılmanın koagülasyonu arzu edilir. Sanayi duman ve tozları, laboratuvar çalışmalarında kolloidal çöktürmeler ve damıtma esnasında köpük meydana gelişi gibi, birçok kolloidal dağılmanın koagülasyonu çoğu zaman arzu edilen bir husustur. Ayrıca tabii kolloidal çözeltileri ve emülsiyonları koagüle ederek çok kıymetli ürünlerin elde edilmesi mümkündür. Kıymetli ürünlere, süttten elde edilen tereyağı ve peyniri, kauçuk ağacı usaresinden elde edilen lastiği örnek verebiliriz. Kolloidal çözeltilerin koagüle edilmesi için değişik metotlar vardır. Fakat bazı hallerde kolloidal çözeltilerin koagüle edilmesi için yalnız ısıtma işlemi yeterli olabilir. Örneğin, yumurta içinde bulunan protein kolloidi biraz ısıtma yapılarak koagüle edilebilir. Laboratuvar çalışmalarında bir çözeltinin bir süre ısıtılması ile küçük parçaların koagülasyonu mümkün olur.

Liyofil kolloidlerin bazıları kararlı olduğu gibi bazılarının kararlılığı azdır. Örneğin, kazeinin kolloidal çözeltisi yüksüz kaldığı zaman pıhtılaşır. Bu olay kazein taneciklerinin çok az solvatize olması ile izah edilebilir. Zayıf bir solvatasyon tanecikleri ortamda asılı tutmaya yeterli değildir. Jelatin ise çok solvatize olan bir kolloittir. Bu sebeple yüksüz kaldığı zaman bile kararlı bir kolloidal bir çözelti verir. Bazı sabunlar, peptin ve protein gibi bileşiklerin kararlı kolloidal çözelti verebilmeleri için hem solvatasyona hem de elektrik yüküne ihtiyaç vardır. Kauçuk ve polistiren benzende

elektrik yükü olmadan kararlı kolloidal çözelti verebilir (Jirgensons and Straumanis, 1954; Clair et al, 1967; Mysels, 1965).

Kolloidal çözeltilerde en etkili koagülasyon bu çözeltilere elektrolit ilave etmekle sağlanır. Elektrolit ilavesi ile elektrolitin çok sayıdaki iyonları, öncelikle kolloidal taneciklerin adsorbe ettikleri iyonları uzaklaştıracağından kolloidal tanecikler arasında herhangi bir itme hareketi olmaz ve büyük parçalar halinde pıhtılaşma meydana gelir. Pıhtılaştırmada seçilecek elektrolit çeşidi, kolloidal taneciklerin adsorbe ettikleri ve uzaklaştırmaları istenen iyonların cinsine bağlıdır. Örneğin, altının kolloidal çözeltisinde dağılmış bulunan altının, eksi yüklü iyonları adsorbe etmesinden dolayı pıhtılaşırma için burada kullanılacak en etkili elektrolitin yüksek yüklü pozitif iyonları içeren bir elektrolit olması gerekir. Kolloidal altın çözeltisinin pıhtılaşmasında eşdeğer gram alüminyum klorür kullanılır. Çünkü bu tuz kalsiyum klorür ve sodyum klorürden daha etkilidir.

Hidrofil kolloidal çözeltiler kendilerine bağladıkları sıvı tabakası nedeniyle kararlı bir yapıya sahiptirler ve pıhtılaşmak için yüksek konsantrasyonda elektrolite ihtiyaç vardır. Örneğin, hidrofil kükürt kolloidal çözeltisinin pıhtılaşması için 0,15 mg/L sodyum klorür çözeltisine ihtiyaç olduğu halde, hidrofob gümüş kolloidal çözeltisinin pıhtılaşması için 0,03 mg/L sodyum klorür çözeltisine ihtiyaç vardır. Hidrofil kolloidal çözeltilerin verdikleri çökeltiler seyreltme yapılarak tekrar kolloidal çözelti haline geçebilir yani tersinir özelliktedirler. Buna karşılık hidrofob kolloidal çözeltilerin çökeltileri ise seyreltme yapılarak tekrar kolloidal çözelti haline geçemezler yani tersinir değildirler. Hidrofilleri pıhtılaştıran iyonların değerliklerinin önemi azdır. Eksi yüklü bir jelatin çözeltisi kalsiyum klorür ve sodyum klorür ile pıhtılaşmaz. Böyle kolloidal çözeltilerin pıhtılaşmasında anyonlar daha etkilidir. Anyonlar hem eksi yüklü hem de artı yüklü kolloidal çözeltilerin pıhtılaşmasında etkili olmaktadır. Hidrofil tipi kolloidal çözeltilerde pıhtılaşma için ilave edilen tuz konsantrasyonu çok fazla olduğundan tuz etkisi tanımı da kullanılmaktadır. Kolloidal çözeltiye eklenen fazla miktardaki tuz hidrofil taneciklerinin yüklerini nötrleştirir ve sıvı tabakalarının kaldırılmasına da neden olur. Proteinlerin üzerine etki eden tuzların en önemlisi amonyum sülfat bileşiğidir. Zira amonyum

ve sülfat iyonlarının her ikisinin de pıhtılaşma kuvvetleri yüksektir. Bu tuzun çok az oranda hidroliz olması ve zayıf asit özelliği taşıması bazı proteinler üzerindeki tuz etkisini artırır. Bir polisakkarit veya sentetik polimer çözeltisi de amonyum sülfat veya diğer tuzlarla pıhtılaştırılabilir. Kolloidal çözelti ne kadar derişik olursa o oranda kolayca pıhtılaşabilir. Pıhtılaştırıcı olarak sıvı bir alkol kullanılıyorsa alkolün moleköl ağırlığı arttıkça pıhtılaştırıcılık etkisi de o oranda artar. Alkoller özellikle asetil selülozun asetondaki çözeltisi için kullanılmaktadır. Kullanılan alkolün moleköl ağırlığı ne kadar büyük olursa asetil selülozu pıhtılaştırmak için o kadar az miktara ihtiyaç göstermektedir. Hidrofil kolloidlerin karşılıklı etkileri çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmektedir. Örneğin, polimerik asit ile poligalakturonik asidin polietilenin polimerik bazının karşılıklı pıhtılaşmasıdır. Pıhtılaştırma işlemi artı yüklü polibazla eksi yüklü poliasidin elektrostatik çekimi sonucu oluşmaktadır. Bazı hallerde kuvvetli hidrofil eksi yüklü protein ile karıştırılırsa pıhtılaşma olmaz. Örneğin, jelatin bu tip bir proteindir. Sentetik deterjanlar, sabunlar bilinen en önemli misel tipi kolloidlerdir. Bu organik misellerin en önemli özellikleri bu taneciklerin kararlı olmamalarıdır. Bir sabun çözeltisinin seyreltilmesi veya sıcaklığın değiştirilmesi ile misellerin boyutu değişmektedir. Sabun çözeltisi ne kadar seyreltilirse miseller de o oranda moleküllerine ayrılmaktadırlar. Sabun çözeltileri elektriksel iletkenlik, osmotik basınç ve viskozite yönünden araştırılmıştır. Bu ise hidrokarbon zincirinin birleşip miselleri oluşturduğunda karboksil iyonlarının tanecik yüzeyinde kaldığını gösterir. Sabunun sodyum iyonları da miselin çevresinde difüzlenen bir tabaka meydana getirir. Sabun alkol içinde çözünürse misel şeklinde olmaz, mikromoleküler çözelti oluşturur. Fakat bu çözelti su ile karıştırılırsa derhal miseller oluşur. Bunun nedeni sabun moleküllerinin hidrokarbon kısmının hidrofob özellikte bulunmasıdır. Hidrofob kısımlar su tarafından istenmezler, itilirler ve sonrada birleşerek miselleri meydana getirirler ve hidrofob kısım büyüklüğü nispetinde düşük konsantrasyonlarda misel verirler. Misellerin oluşumu büyük ölçüde hidrokarbon grubuna bağlıdır. Proteinler üzerinde de tuz etkisi görülmektedir. Kalsiyum iyonu ile ağır metal iyonları sabunlara etki ederek bu metallerin yağ asitleri tuzlarını oluştururlar ve çökelti verirler. Bu nedenle kireçli sularda sabunların yıkama özelliği azalır. Adi sabunlar su içinde az hidroliz

olarak ortamı biraz bazik yapabilirler. Sabunun bulunduğu ortamda fazla miktarda asit mevcut ise hidroksil iyonlarını nötralleştirir ve bunun sonucunda oluşan yağ asidi çökelti halinde ayrılır. Bu nedenle adi sabunlar asitli malzemeyi yıkamak için uygun değildir. Böyle hallerde hidroliz olmayan sülfat veya sülfonat deterjanlar tercih edilmektedir (Clair et al, 1967; Mysels, 1965; Stumm and Morgan, 1970; Mella, 1972).

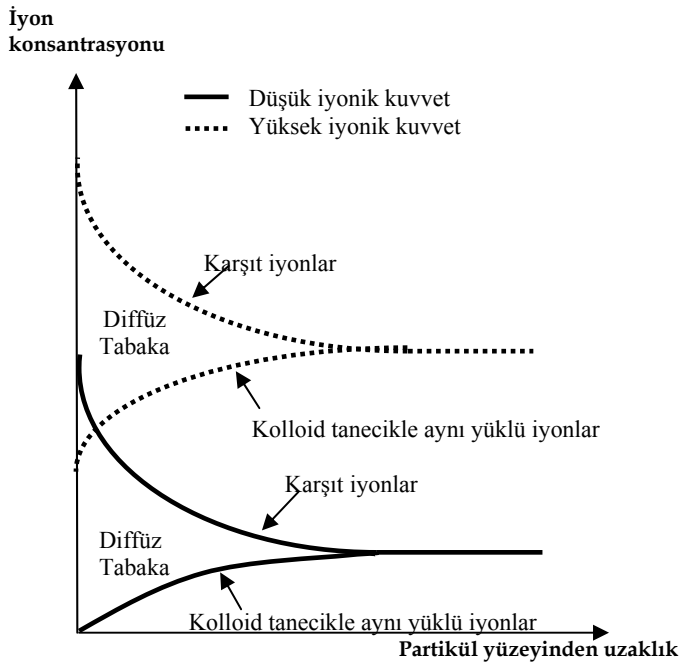
Kolloidal Dispersiyonun Kararlılığı

Zeytinyağı gibi bir yağ su ile şiddetle çalkaladığımızda, yağ içinde su ve su içinde yağ olmak üzere iki dayanıksız kolloidal dağılım meydana gelebilir. Kısa bir süre sonra damlacıklar birleşerek daha büyük damlalar haline gelirler ve nihayet dipteki su tabakası üzerinde yüzen bir yağ tabakası şeklinde ayrışırlar. Dayanıklı bütün kolloidal dağılımlarda küçük parçacıkların birleşerek daha büyük parçalara dönmesine engel olmak gerekir. Aksi halde kolloidal dağılım dayanıksız olur. Dayanıklı bir kolloidal dağılımı meydana getirmek için iki temel yol vardır. Kendi kendine dayanıklılık ve ilave bir bileşiğin eklenmesidir.

Termodinamik olarak kararlı kolloidal sistemler pıhtılaştıktan sonra tekrar kolloidal hale geçebilir. Fakat kararlı olmayan kolloidal sistemler pıhtılaştıktan sonra tekrar kolloidal hale geçemez. Dönüşümlü kolloidlere örnek olarak günlük hayatımızda yer alan deterjan, sabun, proteinler, nişasta ve proteinlerin parçalanma ürünleri sayılabilir. Dönüşümsüz kolloidlere örnek olarak da metal oksitleri, çeşitli kil mineralleri ve mikroorganizmalar verilebilir. Termodinamik olarak kararlı olmayan kolloidal sistemlerin bir kısmı çok yavaş yığışma uğrarlar. Diğer dönüşümsüz kolloidal çözeltiler kararlı ve kararlı olmayan kavramlarını yavaş ve hızlı yığışım yapan kolloidal sistemler için kullanılmaktadırlar. Kararlı kolloid tanımı çok yavaş yığışım yapan dönüşümsüz kolloidleri belirtmektedir. İçme suyu ve kullanılmış su arıtılma teknolojisinde pıhtılaştırma daha ziyade termodinamik olarak kararlı olmayan kolloidlerin yığışımı ile alakalıdır (Hopkins et al, 1970; Axt, 1967; Olphen, 1963).

Dönüşümsüz Kolloidlerin Kararlılığı

Kolloidal sistemlerin en önemlilerinden bazıları ani olarak ve dayanıklı anlamda kolloidal bir dağılmayı meydana getirirler. Örneğin, su ile tuz veya su ile şeker karışımları kendi kendine dayanıklı gayet güzel kolloidal bir dağılmayı meydana getirirler. Jelatin ve tutkal gibi maddelerde her zaman için suda dayanıklı kolloidal bir dağılma gösterirler. Dönüşümsüz kolloidlerin kararlı durumları sahip oldukları elektrik yüklerinden ileri gelmektedir. Bu konuda önemli bir teori olan Verwey Overbeek modeli, Van Olphen tarafından killere, Stumm ve Morgan tarafından da doğal sistemlere uygulanmıştır (Verwey and Overbeek, 1948; Olphen, 1963; Vold, 1965).



Şekil 1: İki zıt kuvvetin etkisi ile difüze tabakanın oluşumu

Kolloidal taneciklerin elektrik yükleri pozitif veya negatif olabilir. Sulardaki kolloidal taneciklerin çoğu eksi yüklü olur. Killer, bakteriler ve proteinler gibi kolloidal tanecikler elektrik yüklerini çeşitli yollarla kazanabilirler. Sulu fazdaki iyonik kuvvet ve pH'a bağlı olarak elektriksel yükleri değişebilir. Kolloidal tanecikler sahip

oldukları elektrik yük sebebi ile sıvı fazdaki zıt elektrikle yüklü iyonları kendilerine çekerler. Bu zıt elektrikle yüklü iyonlar sıvı fazda tanecik yüzeyine yakın kümelenirler ve sabit bir tabaka meydana getirirler. Konsantrasyonları tanecik yüzeyine yakın yerlerde çözeltiye göre daha fazladır. Bu konsantrasyon değişimine zıt iyonları tanecik yüzeyinden çözeltiye doğru uzaklaştıran difüzyon sebep olur. İki zıt kuvvetin etkisi ile diffüze tabaka oluşur ve karşıt iyonlar tanecik yüzeyinden giderek azalır. Bu şekildeki bir dağılım Şekil 1'de verilmektedir.

Taneciklerin esas yüküne göre çözelti ile tanecik yüzeyi arasında elektrostatik potansiyel oluşur. Bu elektrostatik potansiyel çözelti içerisindeki aynı işaretli birim yükün tanecik yüzeyine getirilmesi için gerekli elektrikselsel basınç olarak belirtilebilir. Potansiyel tanecik yüzeyinde maksimum değerde olup tanecik yüzeyinden uzaklaştıkça azalır. Uzaklık ile azalma difüze tabakanın karakterine, çözelti içinde bulunan iyonların miktarına ve cinsine bağlı olarak değişmektedir. Yüksek iyonik kuvvetle elektrostatik kuvvet kısa mesafede sifıra erişir. Difüze tabakada tanecikle beraber hareket eden iyonların ayrıldığı kesilme düzlemindeki elektrostatik potansiyel zeta potansiyeli olarak isimlendirilir.

$$Z = \frac{4\pi\epsilon q}{D}$$

ϵ : Çift tabakanın kalınlığı

q : Yük yoğunluğu

D : Ortamın dielektrik sabiti

Birbirine benzeyen iki kolloidal tanecik birbirine yaklaştığında difüze tabakaları birbirine girer ve genellikle itme kuvveti oluşur. Bu itme potansiyel enerjisi tanecikler arası uzaklık azaldıkça artar. İyonik konsantrasyonu fazla olan kolloidal çözeltilerde itme kuvveti iyonik konsantrasyonu düşük olanlardan daha küçüktür.

Bütün kolloidal tanecikler arasında van der Waals kuvvetleri olarak tanınan çekim kuvveti mevcuttur. Van der Waals kuvvetinin büyüklüğü kolloidal taneciği meydana getiren atomlara ve kolloidin yoğunluğuna bağlıdır. Tanecikler arası uzaklık arttıkça tanecikler arasındaki çekim kuvveti azalır ve etkin olan kuvvet bu iki kuvvet

arasındaki farka eşit olur. Tanecikler arası uzaklıklar az olduğundan tanecikler arası van der Waals kuvvetleri üstündür. Düşük iyonik konsantrasyonlu çözeltilerde net itme kuvveti belirli bir uzaklıktan sonra etkindir. Bu net itme kuvveti aktivasyon enerjisi sınırı olarak düşünülebilir.

Dönüşümlü Kolloidlerin Kararlılığı

Dönüşümlü kolloidlerin kararlılığı çok zayıftır. Bu tip kolloidlerin kararlılığı elektrik yüklerinden ziyade çözücüye olan ilgilerine bağlıdır. Bundan dolayı da hidrofil kolloid adını almışlardır. Hidrofil kolloidlerin suya veya herhangi bir çözücüye karşı ilgisi bu maddelerde bulunan karboksil, hidroksil ve amin gibi polar gruplardan ileri gelir. Bu gruplar, su ile etkileşerek bir su tabakasını kolloid tanecik etrafında tutarlar. Hidrofil tipindeki bir kolloidi çeviren su tabakası hidrasyon suyu olarak adlandırılır. Hidrofil kolloid bağlanmış olduğu su ile birlikte hareket eder.

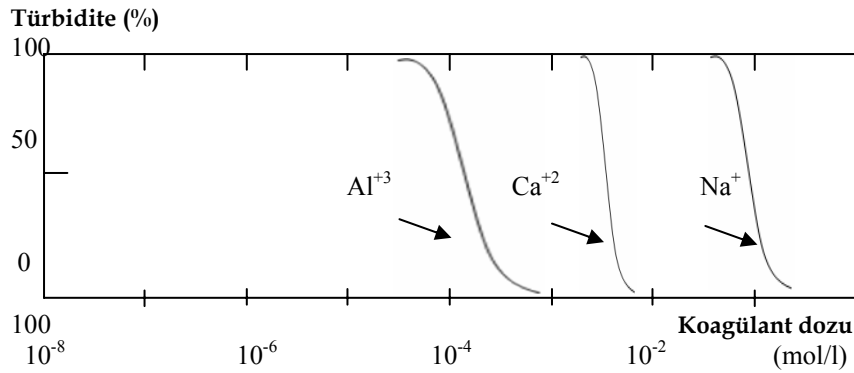
Hidrofil kolloidlerdeki yükler, polar grupların iyonlaşması ile oluşur. Örneğin protein ve parçalanma ürünlerinde hem amino hem de karboksil grubu bulunmaktadır. Çözeltinin pH'sına göre oluşan iyonlar farklıdır.

Belirli bir pH değerinde her iki grup da iyonik hale geçer. Grupların her ikisi de iyonize olduğundan moleküldeki net yük sıfırdır. Bu durumdaki nötr moleküle zwitter iyonu adı verilir. Hidrofil kolloidler, hidrofob kolloidler için koruyucu görevi yaptığından hidrofil kolloidlere koruyucu kolloid de denir. Bazı hallerde adsorbe edilen polielektrolitlerde kolloidal taneciğe kararlılık temin eder. Polielektrolitler, suda çözünebilir yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdir. Karboksil gibi bir grup içeren ve negatif elektrik yüklü polimer grubuna ayrışanlara anyonik polimer, amino grubu gibi bir grup içeren ve pozitif yüklü polimer iyonlarına ayrışanlara da katyonik polimer adı verilir. Bazı polimerler ise hem pozitif hem de negatif iyonlara ayrılabilirler.

Çift Tabakanın Sıkıştırılması ile Kolloidal Kararlılığın Bozulması

Zeta potansiyeli, kolloid sisteme zıt yüklü iyonlar veya zıt yüklü kolloidler vermek üzere de düşürülebilir. Kolloitler yardımı ile yapılan pıhtılaşmaya karşılıklı koagülasyon adı verilir. Bu olayında

çözültideki mevcut veya sonradan verilen karşıt iyonların kümeleşmesi neticesi, erimeyen tanecikler meydana gelmesi olayına benzer bir şekilde meydana geldiği sanılmaktadır. Bazı koagülantların kolloidlerle olan etkileşimi elektrostatiktir. Kolloidal tanecik ile aynı yükte olan iyonlar itilir ve zıt yükte olan iyonlar çekilir. Bu çeşit koagülantlar için laboratuvar gözlemleri 1882' de Schulze tarafından yapılmış 1900 yılında Hardy bu gözlemleri Schulze-Hardy kuralı olarak formüle etmiştir. Bu kurala göre, bir kolloidin elektrolitlerle pıhtılaşmasında etkili iyon, kolloidin zıt işaretle yüklü olan iyonudur ve bunun pıhtılaştırma kuvveti iyonun artan değerliği ile artar. Örneğin negatif elektrikle yüklü kolloidleri pıhtılaştırmak için gerekli olan Na^{+1} , Ca^{+2} ve Al^{+3} konsantrasyonlarının oranı yaklaşık olarak $10^{+1} : 10^{+2} : 10^{+3}$ olur. Bu gözlemler Vervey ve Overbeek tarafından geliştirilmiştir (Vervey and Overbeek, 1948). Kolloidal dispersiyona bir elektrolit eklendiğinde zıt yüklü iyonlar tanecik yüzeyine çekilirler ve diffüze tabakaya girebilirler. Diffüze tabakada iyon konsantrasyonunun artması kolloidal taneciğin çekme kuvvetinin etki alanını azaltır ve diffüze tabakayı sıkıştırır. Bu tabakanın sıkışması ile benzer iki kolloidal tanecik arasındaki itme azalmış olur. Vervey-Overbeek modelinde de kolloidal taneciklerin kararlılığının zıt yüklü iyonlarla bozulduğu ve bu iyonların pıhtılaştırma kuvveti değerinin altıncı kuvveti ile orantılı olarak arttığı belirtilir. Doğal sularda pıhtılaştırıcı olarak kullanılan Na^{+1} , Ca^{+2} ve Al^{+3} ile arta kalan bulanıklık arasındaki bağıntı Şekil 2' de verilmiştir.



Şekil 2. Doğal sularda pıhtılaştırıcı olarak kullanılan Na^{+} , Ca^{+2} ve Al^{+3} ile arta kalan bulanıklık arasındaki bağıntı

Elektriksel çift tabaka modelinde, koagülant iyonu ile kolloidal tanecik arasındaki elektrostatik işlemde açığa çıkan elektrokimyasal enerji aşağıdaki formülle hesaplanabilir.

$$E=Z.F.P$$

Z= Koagülant iyonunun yükü

F= Faraday sabiti

P= Difüze tabakaya karşı potansiyel farkı

E=Elektrokimyasal enerji

Ters yüklü ve tek değerli iyonlar için ve kolloidal tanecik için difüze tabakada meydana gelen elektrokimyasal enerji 2,3 kcal/mol kadardır.

Yük Nötralizasyon ile Kolloidal Kararlılığın Bozulması

Kolloidal şartları devam ettiği sürece kolloidal sistemlerin kararlı olduğu yani denge durumunu bozmadığı söylenebilir. Amaç kolloidal sistemi oluşturan su ve tanecikleri birbirinden ayırmak olduğuna göre kolloidal kararlılık önemlidir. Kolloidlerin denge hali, kolloidal tanecikler üzerine etki eden itme ve çekme kuvvetlerinin net bileşimine bağlıdır. Pıhtılaştırıcıların kolloidal taneciğin kararlılığını bozabilmesi pıhtılaştırıcı kolloid, pıhtılaştırıcı çözücü ve kolloid çözücü arasında oluşan reaksiyonlardan ileri gelir. Bu reaksiyonların tip ve önemine göre pıhtılaştırıcının kolloidal dispersiyonun kararlılığını bozma nedeni Vervey-Overbeek modelinden farklıdır. Pıhtılaştırmada sodyum iyonu konsantrasyonu yalnız 10^{-1} mol/L' den büyük olduğu zaman etkilidir. Buna karşılık dodesil amonyum iyonunun etkisi 6×10^{-5} mol/L' de başlamaktadır. Sodyum iyonunun yüksek dozunun kolloidal dispersiyon üzerine herhangi bir etkisi yoktur. Fakat dodesil amonyum iyonunun dozu 4×10^{-4} mol/L' den büyük olduğu zaman kolloidal tanecikler tekrar kararlı hale geçmektedir. Bu tekrar kararlı hale geçiş aynı zamanda bir yük değişikliği ile beraber olur. Kolloidal taneciklerin negatif olan yükü, fazla miktarda bulunan zıt yüklü iyonların adsorpsiyonu ile pozitif hale dönmektedir. Şayet Coulomb kuvvetleri kararlılığın bozulmasında etkin olan tek faktör ise zıt yüklü iyonların adsorpsiyonu, yük değişimi ve kararlılığın tekrar kazanılması sağlanamaz.

Çökelek İçinde Hapsetme İle Kolloidal Kararlılığın Bozulması

Kolloidal taneciklerin çöktürülmesi için demir klorür, alüminyum sülfat, metal oksitleri, metal hidroksitleri gibi reaktifler kullanılır. Metal tuzları, kolloidal tanecikleri demir hidroksit, alüminyum hidroksit, magnezyum hidroksit ve kalsiyum hidroksit olarak çöktürür. Kolloidal tanecikler bu çökelekler içinde hapsedilerek tutulur ve çöker.

Adsorpsiyon İle Kolloidal Kararlılığın Bozulması

Kolloidal sistemler üzerinde ilk çalışanlar, yalnız altın ve su ihtiva eden kolloidal altın solları gibi saf kolloidler yapmak için uğraşmışlardır. Kolloidal sistemlerin adsorpsiyon kabiliyetleri büyük olduğundan bütün yabancı maddeleri uzaklaştırmak güçtür. İlk preparatların çoğu, kararlılaştırıcı etkenler olarak tesir eden bilinmeyen maddeler ihtiva ediyordu. Yabancı maddeleri uzaklaştırmaya başarılı olan araştırmacılar hemen hemen daima kararlı olmayan sistemler elde ettiler.

Su arıtılmasında son yıllarda organik polimerik maddeler büyük bir kullanma alanı bulmuşlardır. En ekonomik su arıtılmasının anorganik polimerik maddelerle yapıldığı tespit edilmiştir. Polimer molekülü, kolloidal taneciğin yüzeyinde belirli noktalarda reaksiyona katılan kimyasal gruplar ihtiva ederse kolloidal kararlılığın bozulmasında tesirli olur.

Pıhtılaştırmaya Etki Eden Faktörler

Kolloidal taneciklerin elektrolitlerle pıhtılaşması kolloid kimyasının temel konularındandır. Bu alanda çok sayıda bilimsel araştırma yapılmasına rağmen tam aydınlığa kavuşmuş değildir.

Pozitif yüklenmiş bir solle, negatif yüklenmiş bir sol karıştırıldığı zaman pıhtılaşma olayı meydana gelir. Pıhtılaşma olayı çok sayıda bilim adamı tarafından incelenmiş ve pıhtılaşmanın meydana gelmesi iyonların bileşimi ile çökeltilerin oluşmasına benzetilmiştir. Pıhtılaştırıcılığın üç faktöre bağlı olduğu tespit edilmiştir. Çözücü olmayan sıvının kimyasal yapısına, kolloidal

çözeltinin konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlıdır. Kolloidal protein ise pıhtılaştırıcılık pH değerine de bağlıdır.

Pıhtılaştırıcılığın çözücü olmayan sıvının kimyasal yapısına bağlılığı: pıhtılaştırılan sıvı bir alkol ise molekül ağırlığı büyük olduğu oranda pıhtılaştırıcılık etkisi artar. Alkol özellikle, asetil selülozun asetondaki çözeltisi için uygulanır. Alkolün molekül ağırlığı ne kadar büyük olursa, asetil selülozu pıhtılaştırmak için o kadar az miktara ihtiyaç gösterir. Kauçuğu, benzin veya kloroformdaki çözeltisinden pıhtılaştırmak için metanol, etanolden daha etkilidir. Bu olayın açıklaması hidrofil madde ile pıhtılaştırıcının kimyasal yapısı dikkate alınarak yapılır.

Pıhtılaştırıcılığın kolloidal çözeltinin konsantrasyonuna bağlılığı: Kolloidal çözelti derişik olduğu oranda, daha az pıhtılaştırıcı sıvıya ihtiyaç gösterir.

Pıhtılaştırıcılığın sıcaklığa bağlılığı: Pıhtılaştırıcılığın sıcaklıkla arttığı bulunmuştur. 30-40 °C'de proteinlerin alkol ve asetonla pıhtılaşması daha karışık bir yapı gösterir. Zira bu organik maddeler proteinleri denatüre ederler. Denatüre olma özelliği sıcaklıkla artar (Mysels, 1965).

3. SONUÇLAR

Doğal ya da suni olarak kirlenmiş olan sular, çözülmüş halde anorganik ve organik yapılu maddeleri, bakteri ve plankton gibi biyolojik şekillerle süspansiyon halindeki anorganik maddeleri içerirler. Su içinde bulunan kaba tanecikler basit çöktürmeyle uzaklaştırılabilir. Fakat küçük taneciklerin floküle edilerek daha büyük taneciklere dönüştürülüp uzaklaştırılması gerekir. Ayrıca suya renk veren kolloidal dağılmış anorganik ve organik bileşiklerin giderilmesi ancak koagülasyon ve flokülasyon ile mümkündür. Floklaşma, özellikle endüstride kullanılmış suların arıtılmasında faydalanılan en uygun metottur. Ekonomik yönden de diğer metotlara üstünlük gösteren floklaştırma işlemi su arıtılmasından başka deri, et, tekstil, rafineri ve konserve gibi sanayi kollarında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüzeysel sular ve kullanılmış sularda bulunan kolloidal olarak dağılmış kirleticilerin arzu edilen bir seviyede giderilmesi, bu maddelerin floklaştırma tesislerinde

aglomerasyonla floklar haline dönüştürülüp çöktürülmesiyle sağlanır.

Kolloid kimya araştırmalarının sınıai kimya, tıp ve diğeri bilim alanlarında önem kazandığı görülmektedir. Birçok sınıai kimya problemini kolloid kimya metotları ile çözümlmek mümkündür. Çünkü sanayide kullanılan maddelerin pek çoğı kolloidal yapıdadır. Elde edilen yeni maddelerin değeriendirilmesinde kolloid kimya metotları esas olarak alınmıştır. Kolloid kimyası, tarım kimyasında da önemlidir. Bitkilerin beslenmesinde toprağın önemli bir maddesi olan humus bir kolloitdir. Kolloid kimyanın pek çok konuda büyük görev aldığı açıkça görülmektedir.

Kolloidin yapısını uzun süre koruması onun dengeli olduğunu gösterir. Bu denge hali kolloidlerin çöktürülebilirliğı açısından kötü bir durumdur. Kolloidallık şartları devam ettiğı sürece kolloidal sistemlerin kararlı olduğu yani denge durumunu bozmadığı söylenebilir. Amaç, kolloidal sistemi oluşturan su ve taneciklerin birbirinden ayırmak olduğuna göre, kolloidal kararlılık çevre mühendisi ve kimya mühendisi için büyük önem taşımaktadır.

4. KAYNAKLAR

- Axt, G., (1967). *Chemische Vorvange bei der Flockung Veröffentlichungen der Abteilung und des Lehrstuhl für Wasserchemie, Karlsruhe.*
- Clair, N., Sawyer ve Perry, L., Mc Carty, (1967). *Chemistry for Sanitary Engineers.*
- Dull, C., Metcalfe, H.C., and Williams, J.E., (1962). *Modern Chemistry*, Holt Rinehart and Winston, New York.
- Hopkins, E.S., Bingley, W., Schuncher, G.W., (1970). *The Practice of Sanitation*, The Williams Wilking Co., Baltimore.
- Jirgensons, B., and Straumanis, M.E., (1954). *Colloid Chemistry*, John Wiley, New York
- Lonford, O., (1959). *Using Chemistry*, Mc Graw Hill Book Co., New York.
- Mysels, K.L., (1965). *Introduction to Colloid Chemistry*, Interscience Publ., New York.
- O'Mella, C.R., (1972). *Physicochemical Processes for Water Quality*, Wiley Interscience, New York.

-
- Stumm, W. and Morgan, J.J., (1970). *Aquatic Chemistry*, Wiley Interscience, New York.
- Şahin, S. (1992). Koagülantlar ile Suların Arıtılması, *İ.T.Ü.*, 50, 1,.
- Şahin, S., (1993). Su Arıtma Teknolojisindeki Kolloidlerin Karakteristikleri, *İ.T.Ü.*, 51, 4.
- Türk, A., and others., (1968). *Introduction to Chemistry*, Academic Press, New York.
- Van Olphen, H., (1963). *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, Interscience Publishers., New York.
- Verwey, E.J., and Overbee, J.G., (1948). *The Theory of Stability of Lyophobic Colloids*, New York.
- Vold, M. J. and Vold, R. D. (1965). *Selected Topics in Modern Colloid Chemistry*, Chapman and Hall Ltd., London.
