

TEKNİK NOT

LAVVAR TESİSİ BESLEME MALI, ARA ÜRÜN VE ATIĞININ AĞIR METALLERİN UZAKLAŞTIRILMASINDA ADSORBENT OLARAK KULLANIMI

Removal of Heavy Metal Ions Using Coal Washing Plant's Feed Material, Intermediate Product and Tailings as Adsorbents

Geliş (received) 06 Ocak (January) 2008; Kabul (accepted) 20 Ocak (January) 2008

Metin UÇURUM(*)

ÖZET

Bu çalışmada, G.L.İ. Ömerler lavvarına ait besleme malı, ara ürün ve atık kullanılarak Pb ve Cu ağır metal adsorpsiyonuna tane irilik dağılımının etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, besleme malı ve ara ürün azot ortamında beş farklı boyuta öğütülmüş ($d_{80}=0,600, 0,355, 0,250, 0,106$ ve $0,063$ mm), atık ise orijinal formu ile birlikte yedi farklı tane boyu aralığına ($d_{60}=0,063$ mm orijinal form, $-1+0,600, -0,600+0,355, -0,355+0,250, -0,250+0,106, -0,106+0,063$ ve $-0,063$ mm) ayrılmıştır. Bu numuneler aynı deney koşullarında adsorpsiyon deneylerine tabi tutulmuşlardır. Deney sonuçları; her iki metalin de adsorplanmaları için en uygun tane iriliğinin besleme malı için $d_{80}=0,063$ mm, ara ürün için $d_{80}=0,106$ mm, atık numunesi için ise orijinal tane dağılımının ($d_{60}=0,063$ mm) olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, atık numunesinin Pb için $9,30$ mg/g, Cu için $7,69$ mg/g metal iyon adsorplama değerleri ile öne çıktığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ağır Metaller, Adsorpsiyon, Linyit Lavvar Atığı

ABSTRACT

In this study, the effect of particle size distribution on the adsorption of Pb and Cu heavy metals was investigated by using G.L.İ. Ömerler Coal Washing Plant's feed material, intermediate product and tailings. For this purpose, feed material and intermediate product were ground down to five different finenesses ($d_{80}=0,600, 0,355, 0,250, 0,106$ and $0,063$ mm) in nitrogen environment, and the tailings having the original d_{60} of $0,063$ mm was separated into seven size fractions ($-1+0,600, -0,600+0,355, -0,355+0,250, -0,250+0,106, -0,106+0,063$ and $-0,063$ mm). Then, the samples were subjected to adsorption tests under the same experimental conditions. The test results showed that the optimum size for the adsorption of the two heavy metals was $d_{80}=0,063$ mm for the feed sample, $d_{80}=0,106$ mm for the intermediate product and its original size ($d_{60}=0,063$ mm) for the tailings. Furthermore, It was determined that the tailings sample took priority with $9,30$ mg/g and $7,69$ mg/g metal adsorption capacity for Pb and Cu, respectively.

Key Words: Heavy Metals, Adsorption; Lignite, Coal Washing Plant's Tailings

(*) Yrd.Doç.Dr., Niğde Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, cevher@nigde.edu.tr

1. GİRİŞ

Kimya, maden ve metalurji gibi endüstrilerde atık suların kirliliği çok boyutlu ciddi bir sorundur. Özellikle, zehirli kimyasalların toprağa salınması ve oradan da yeraltı su kaynaklarını kirlilemesi hem insan hayatını hem de çevreyi tehdit etmektedir. Bu kirliliklerin giderilmesi için kimyasal çöktürme, iyon değişimi ve filtrasyon gibi yöntemler kullanılmasına karşın, çözültü ayırımı, biyosorpsiyon ve ultrafiltrasyon gibi daha gelişmiş yöntemler hem pahalı hem de yüksek kirlilik seviyelerinde etkin olamadıkları için henüz yeterli kullanıma erişememişlerdir. Ayrıca, tüm bu yöntemler, iyonları tamamen bertaraf edememeleri, yüksek enerji tüketimi ve oluşan zehirli çamur veya atık suyun tekrar arıtılması gibi dezavantajlara da sahiptir (Sabah ve Çelik, 2006). Ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılan geleneksel tekniklerin en büyük dezavantajı, ağır metal iyonlarının istenilen seviyelere çekilmelerinde verimlerinin düşük olmasıdır. Adsorpsiyon tekniği ise düşük derişimlerdeki metal iyonlarının uzaklaştırılmasında en iyi yöntem olarak rapor edilmektedir (Weltrowski vd, 1996).

Adsorpsiyon, endüstriyel atıklardan organik ve inorganik kirlleticilerin uzaklaştırılmasında en etkili yöntemlerden bir tanesidir. Taneli veya toz halindeki aktif karbon, organik bileşiklerin uzaklaştırılmasındaki yeteneği nedeni ile adsorbent olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat genellikle aktif karbon, mineral asitleri veya metal tuzları ile kimyasal olarak aktive edilmeden metalik kirlleticilerin uzaklaştırılmasında etkili olamamaktadırlar (El-Geundi, 1997). Bu durum, uçucu kül, linyit ve killer gibi ucuz adsorbentler üzerine bir çok araştırma yapılmasına neden olmuştur (El-Geundi, 1997; Bailey vd, 1999).

Linyit kömürlerinin adsorpsiyon kapasiteleri sentetik iyon değiştirici malzemelerden düşük olmasına karşın, ucuz olmaları nedeni ile linyitler atık sularından ağır metallerin uzaklaştırılmasında büyük oranda kullanım potansiyeli göstermektedirler. Son zamanlarda linyit kömürü üzerine metal iyonlarının adsorplanmasına dönük yoğun çalışmalar göze çarpmaktadır (Arpa vd, 2000; Karabulut vd, 2000; Wang vd, 2003; Lao vd, 2005; Pehlivan ve Arslan, 2007).

Gelişmiş ülkelerde bugün, kömür üretildikten sonra doğrudan kullanılmamaktadır. Kömürlerin

nitelikleri uygulanan fiziksel, kimyasal ve ısı işlemlerle değiştirilmekte, sanayi ve ısınma amaçlı kullanıma en uygun, havayı en az kirlüten, külü, kükürdüyü, rutubeti azaltılmış ve kalorisini yükseltmiş olarak kullanıma sunulmaktadır. Kömür zenginleştirme tesislerinden ise özellikle ince boyutlu atıklar çıkmaktadır. Uygun bir atık atma ve depolama sistemi, modern bir kömür zenginleştirme tesisinin en önemli birimidir. Atığın depolanması çevre sağlığı ve sonradan değerlendirme açısından büyük önem taşımaktadır (Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001).

Modern çalışmaların çoğu ucuz ve etkili adsorbentler üzerine yoğunlaşmış durumdadır (Hanzlık vd, 2004). Atık sulardan metallerin uzaklaştırılması için yeni adsorbentlerin geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Son yıllarda ucuz doğal materyaller ticari sentetik adsorbentler olarak önerilmelerine karşın yeni, ekonomik, kolay elde edilebilen ve yüksek verime sahip adsorbentlere hala ihtiyaç duyulmaktadır (Gode ve Pehlivan, 2005).

Bu çalışma; Pb ve Cu ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında, adsorbent olarak kullanılan lavvar besleme malı, ara ürün ve atığının tane irilik dağılımının adsorpsiyon üzerine etkisini ve kömür yıkama tesis atığının daha ucuz alternatif bir adsorbent olarak kullanılabilirliğinin ön araştırılmasını içermektedir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

G.L.İ. Ömerler lavvarından temin edilen besleme malı, ara ürün ve atığın bazı özellikleri Çizelge 1’de verilmiştir. Bu çizelgede görüldüğü gibi besleme malı, ara ürün ve atığın kül içerikleri sırası ile %30,23, %33,41 ve %63,95’tir. Ayrıca atığın çalışılan elek fraksiyonlarına ait kül değerleri de Şekil 1’de verilmiştir. Ara ürün ve atığa ait XRD analiz sonuçlarında ise şu minerallere rastlanmıştır:

Ara Ürün: Amorf madde, kuvars, simektit grubu kil minerali, serpantin-kaolinit grubu mineraller
Atık: Kuvars, serpantin-kaolinit grubu mineral, illit, simektit grubu kil minerali, amorf madde.

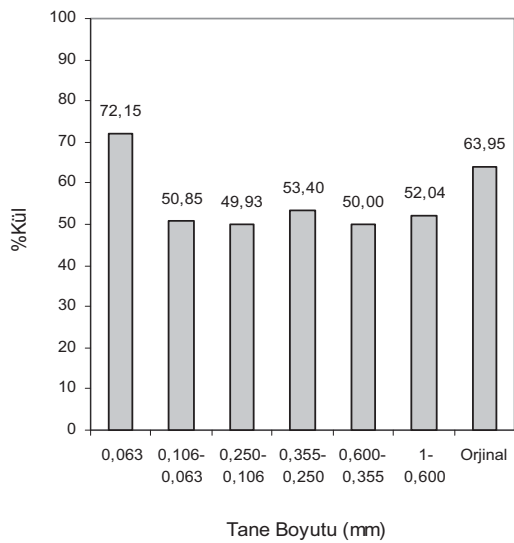
Adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere, besleme malı ve ara ürün azot ortamında muhtelif çaplarda 10 kg bilye ile 60 dev/dak hızda beş farklı

boyuta öğütülmüştür (d_{80} =0,600, 0,355, 0,250, 0,106 ve 0,063 mm). Öğütme deneylerinde 0,5 kg numune kullanılmıştır. Yukarıda verilen beş farklı tane boyutuna, besleme malı 5, 8, 12,5, 25 ve 35 dakika, ara ürün ise 6, 10, 15, 30 ve 40 dakika öğütülerek ulaşılmıştır. Besleme ve ara ürün öğütme test sonuçları Şekil 2 ve 3'te verilmiştir. Azot ortamında öğütülen ürünler oksitlenmeyi önlemek için yine azot ortamında saklanmıştır.

Atık ise orijinal formu birlikte yedi farklı fraksiyona ayrılmış olup (d_{60} =0,063 mm orijinal form, -1+0,600, -0,600+0,355, -0,355+0,250, -0,250+0,106, -0,106+0,063 ve -0,063 mm) elek analiz sonuçları Şekil 4'te verilmiştir.

Çizelge 1. Deney Numunelerinin Özellikleri

Özellikler	Besleme Malı	Ara Ürün	Atık
C (%)	48,90	42,56	15,59
H (%)	3,57	3,13	1,69
N (%)	1,95	1,74	0,78
O (%)	6,42	8,58	7,74
S (%)	2,13	2,66	1,97
Nem (%)	6,80	8,70	4,28
Kül (%)	30,23	33,41	63,95
Uçucu madde (%)	31,30	29,30	21,73
Alt Isıl Değer (kcal/kg)	4458	3935	1587
Üst Isıl Değer (kcal/kg)	4679	4153	1704



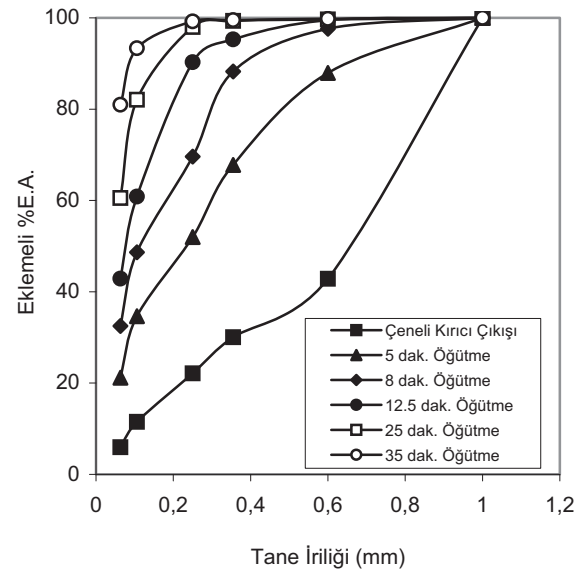
Şekil 1. Orijinal atık ve elek fraksiyonlarına ait %kül değerleri.

Adsorpsiyon deneyleri manyetik iki karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiş olup deneylerde pH ayarı HNO_3 ve NaOH ile yapılmıştır. Pb ve Cu elementlerinin stok çözeltileri 1000 ppm olarak $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ kullanılarak hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda ve seyreltme işlemlerinde saf su kullanılmıştır. Her bir deney öncesinde 250 ml'lik beherlere Pb ve Cu stok çözeltilerinden çalışılacak ağır metal derişimleri (ppm) hesaplanarak stok çözeltilerden alınmış ve 100 ml'ye tamamlandıktan sonra, etüvde kurutulmuş 1 g adsorbent çözeltiye eklenip, pH ayarı yapılarak manyetik karıştırıcılarda istenilen süre karıştırma işlemine tabi tutulmuşlardır. Süre bitiminde süzme işlemi ile katı-sıvı ayırımı gerçekleştirilmiştir. Pb ve Cu analizleri ise Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisinde (AAS) yapılmıştır.

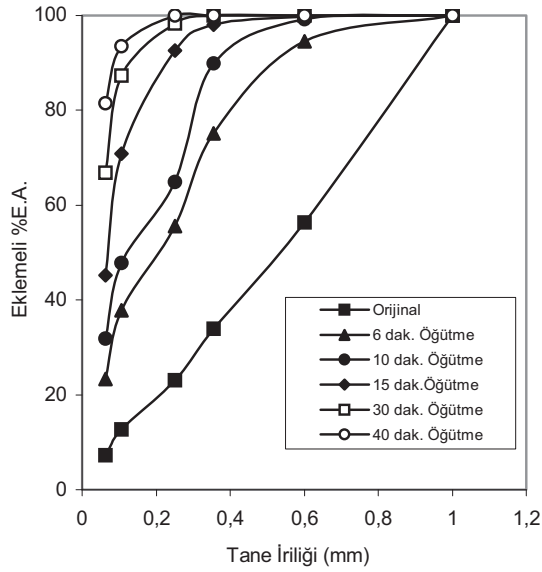
Çalışılan numunelerin metal iyon adsorplama kapasitelerinin (MİAK) mg metal iyonu/g adsorbent bazında hesaplanmasında Eşitlik 1 kullanılmıştır.

$$\text{MİAK} = [(C_o - C) \times V] / [m \times 1000] \quad (1)$$

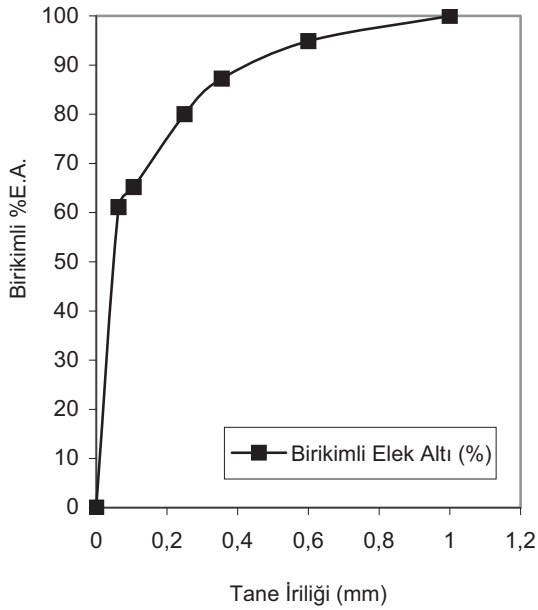
C_o : Çözeltinin başlangıç metal derişimi (ppm)
 C : Çözeltinin deney sonrası metal derişimi (ppm)
 V : Çözelti hacmi (ml)
 m : Kullanılan adsorbent miktarı (g)



Şekil 2. Besleme malı çeneli kırıcı çıkışı ve öğütme ürünlerine ait elek analiz sonuçları (E.A.: elek altı).



Şekil 3. Ara ürün orijinal formu ve öğütme ürünlerine ait elek analiz sonuçları (E.A.: elek altı).



Şekil 4. Atık elek analizi sonuçları (E.A.: Elek Altı).

3. BULGULAR

Ağır metallerin adsorplanma kapasitelerine adsorbent tane iriliğinin etkisini görmek ve daha ucuz bir malzeme olan kömür yıkama tesis atığının adsorbent olarak kullanılabilirliğinin araştırılmasına yönelik olarak gerçekleştirilen

deneysel çalışmalarda Çizelge 2'de verilen deney koşulları kullanılmıştır.

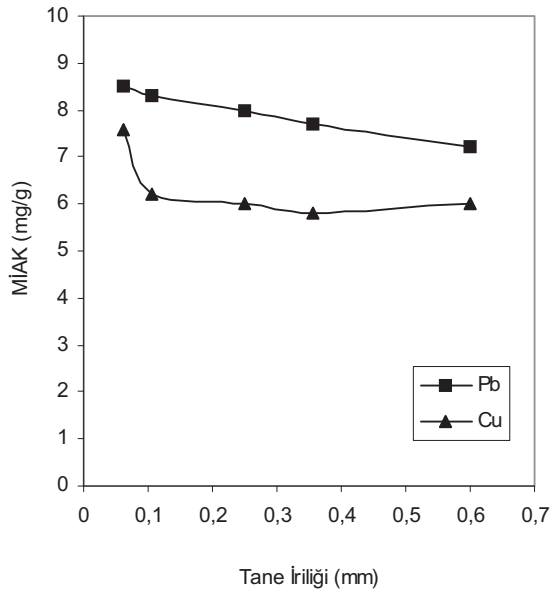
Şekil 5'te besleme malı için deney sonuçları verilmiştir. Pb için ortaya çıkan sonuç eğrisine bakıldığında çalışılan en küçük boyut olan $d_{80}=0,063$ mm tane iriliği 8,50 mg/g metal iyon adsorplama kapasitesi ile en iyi sonucu verirken tane iriliği arttıkça numunenin metal giderim kapasitesinde doğrusala yakın bir azalma gözlenmektedir. Cu elementi için ise yine en iyi değer 7,60 mg/g metal iyon adsorplama kapasitesi ile $d_{80}=0,063$ mm tane iriliğinde gerçekleşmiş, $d_{80}=0,106$ mm tane iriliğinde düşüş izlenmiş ve daha sonraki boyutlarda ise birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir.

Ara ürün için yapılan deneylerde ise en iyi sonuçların (Şekil 6) Pb ve Cu elementleri için $-0,063$ mm ve $-0,106$ mm tane iriliklerinde elde edildiği görülmektedir. Pb için $-0,063$ mm tane iriliğinde 9,30 mg/g, $-0,106$ mm için ise 9,40 mg/g değerleri elde edilmiştir. Bu da iki boyut arasında kayda değer bir farklılığın olmadığını göstermektedir. Cu için ise her iki boyut için sırası ile 5,10 mg/g ve 5,90 mg/g değerlerine ulaşılmıştır. Bu değerler arasında da çok önemli bir fark söz konusu olmadığından ara ürün için $-0,106$ mm tane iriliği en ideal boyut olarak seçilmiştir.

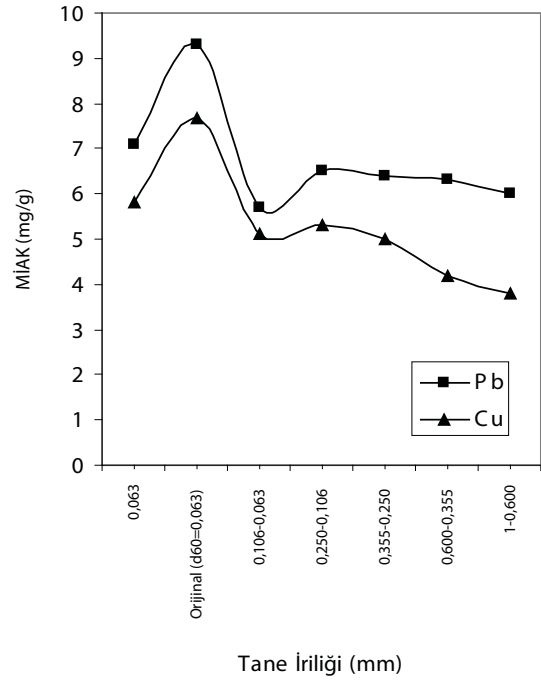
Şekil 7'de ise atık numunesinin deney sonuçları verilmiştir. Söz konusu sonuçlar irdelendiğinde, atığın orijinal formunun ($d_{60}=0,063$ mm) her iki metal için sırası ile 9,30 mg/g ve 7,69 mg/g metal iyon adsorplama kapasitesi ile diğer fraksiyonlardan daha iyi sonuç verdiği görülmektedir.

Çizelge 2. Optimum Tane İriliğinin Belirlenmesine Yönelik Adsorpsiyon Deney Koşulları

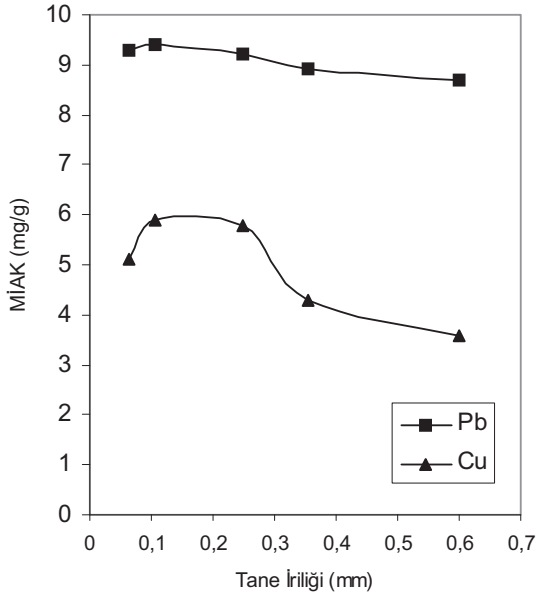
Parametre	Değerler
Karıştırma süresi	30 dak.
Başlangıç metal derişimi	100 ppm
Adsorbent miktarı	1 gram
pH	4
Sıcaklık	Oda sıcaklığı (-25 °C)



Şekil 5. Besleme malının farklı boyutlarına ait adsorpsiyon deney sonuçları.



Şekil 7. Atık numunesinin farklı boyutlarına ait adsorpsiyon deney sonuçları.



Şekil 6. Ara ürünün farklı boyutlarına ait adsorpsiyon deney sonuçları.

4. SONUÇLAR

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar neticesinde aşağıda verilen sonuçlar elde edilmiştir.

i) Lavvar besleme malının (%48,90 C) üzerinde yapılan deneysel çalışmalarda kullanılan beş farklı boyut içinde en ince boyut olan -0,063 mm gerek Pb gerekse Cu için sırası ile 8,50 mg/g ve 7,60 mg/g ile en iyi sonucu vermiştir. Bu durumda, gerek öğütme gerekse sınıflandırma masraflarının bu boyut için çok yüksek olması ağır metallerin giderimi için çok uygun bir adsorbent olmadığını ortaya koymuştur.

ii) %42,56 C içerikli lavvar ara ürünü ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde ise; yine ince bir boyut olan -0,106 mm tane iriliğinde Pb ve Cu ağır metalleri için sırası ile 9,40 mg/g ve 5,90 mg/g ile en iyi sonuçların elde edilmesi, söz konusu malzemenin de metal giderimi için çok uygun olmadığını göstermektedir.

iii) Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan %15,59 C, serpantin-kaolinit grubu mineral, illit, simektit grubu kil minerali ve amorf madde içerikli lavvar tesis atığının çalışılan yedi farklı fraksiyonu içinde en iyi sonuç (Pb için 9,30 mg/g, Cu için 7,69 mg/g) orijinal formunda (d₆₀=0,063) alınmıştır. Ayrıca söz konusu numunenin orijinal formuna en yakın boyut ve özelliklere sahip (%72,15 kül) d₈₀=0,063 mm'de, Pb için 7,10 mg/g, Cu için 5,80 mg/g değerleri ile atığın orijinal formundan sonra en iyi deney sonuçlarını vermiştir.

Bu çalışmadan elde edilen deneysel veriler, lavvar besleme malı, ara ürün ve atığın optimum tane iriliklerinin Pb ve Cu ağır metal iyonlarının adsorplanmasında birbirine yakın sonuçlar verdiğini göstermiştir. Bu durum, lavvar atığının daha ucuz bir malzeme olması nedeni ile önem arz etmektedir. Çünkü söz konusu atıktan işletme sahası içinde milyonlarca ton mevcut olup, her geçen gün artarak kullanılmayı beklemektedir. Bu ön çalışma, lavvar atığının kullanım seçenekleri arasında ağır metallerin uzaklaştırılmasında adsorbent olarak kullanılmasının da olabileceğini göstermiştir.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeler Birimi tarafından desteklen KİMYO2006BAP1 kapsamında gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKLAR

Arpa, Ç., Başyılmaz, E., Bektaş, S., Genç, Ö., Yürüm, Y., 2000; "Cation Exchange Properties, From Low Rank Turkish Coals: Removal of Hg, Cd And Pb From Waste Water", Fuel Processing Technology, **68**, 111-120.

Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D., 1999; "A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals", Water Research, **33**, 2469-2479.

El-Geundi, N.S., 1997; "Adsorbents for Industrial Pollution Control", Adsorp. Sci. Technol, **15**, 777-787.

Gode, F., Pehlivan, E., 2005; "Adsorption of Cr (III) Ions by Turkish Brown Coals", Fuel Processing Technology, **86**, 875-884.

Hanzlik, J., Jehkicka, J., Sebek, O., Weishauptova, Z., Machovic, V., 2004; "Multi-Component Adsorption of Ag (I), Cd (II), and Cu (II) by Natural Carbonaceous Materials", Water Research, **38**, 2178-2184.

Karabulut, S., Karabakan, A., Denizli, A., Yürüm, Y., 2000; "Batch Removal Of Copper (II) And Zinc (II) From Aqueous Solutions with Low-Rank Turkish Coals" Separation and Purification

Technology, **18**, 177-184.

Lao, C., Zeledon, Z., Gamisans, X., Sole, M., 2005; "Sorption of Cd(II), Pb(II) From Aqueous Solutions by a Low-Rank Coal (leonardite)", Separation and Purification Technology, **45**, 79-85.

Pehlivan, E., Arslan, G., 2007; "Removal of Metal Ions Using Lignite in Aqueous Solution-Low Cost Biosorbent", Fuel Processing Technology, **88**, 99-106.

Sabah, E., Çelik, M. S., 2006; "Atık Sulardaki Kirleticilerin Sepiyolit İle Uzaklaştırılması", Kibited, **1(1)**, 55-72.

Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu, 2001; "Enerji Hammaddeleri Alt Komisyonu Kömür Çalışma Grubu", Ankara

Wang, Y.H., Lin, S.H., Juang, R.S., 2003; "Removal Of Heavy Metal İons From Aqueous Solutions Using Various Low-Cost Adsorbents" Journal of Hazardous Materials, B102, 291-302.

Weltrowski, M., Martel, B. and Morcellet, M., 1996; "Chitosan N-Benzyl Sulfonate Derivatives as Sorbents for Removal of Metal Ions in an Acidic Medium", Journal of Applied Polymer Science, **59**, 647-654.