

Seramik Fabrikası Masse Sır Atık Çamurunun Çöktürme Yöntemiyle Arıtımı

Lina İ. İSRAİL¹, Kemal KÖSEOĞLU¹, Hakan CENGİZLER^{2,*}

¹Ege Üniversitesi, Ege Meslek Yüksekokulu, Seramik Cam ve Çinicilik Programı, 35040 İzmir,
²Celal Bayar Üniversitesi, Turgutlu Meslek Yüksekokulu, Endüstriyel Cam ve Seramik Programı,
45410, Turgutlu

Başvuru: 11/06/2014 Kabul:29/10/2014

ÖZET

Bu çalışmada askıda katı tanecik içeren seramik fabrikası atık çamurunun çökme davranışı hem serbest olarak hem de poliakrilamid (PAM) flokülasyonu ile incelenmiştir. Serbest çökmenin zamanla olan değişimi arayüzey yüksekliği ve bulanıklık testleriyle; PAM flokülasyonunun zamanla olan değişimi, atık derişimi, polimer dozajı, bulanıklık, polimerin molekül ağırlığı ve yük değişimi testleriyle araştırılmıştır. Flokülasyon denemeleri için dört anyonik (4032, 4041, 4045, 4046), bir katyonik ve bir iyonik olmayan PAM kullanılmıştır. Optimum koşullar 10 mg/L polimer derişimi, % 5 v/v atık dozajı ve düşük anyonik PAM kullanımı olarak tayin edilmiştir. Bulanıklık testleri, PAM flokülasyonu ile katı-sıvı faz ayırımının daha iyi bir verimle yapılabildiğini ve neticede daha berrak su toplanabildiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Poliakrilamid, flokülasyon, serbest çökme, bulanıklık.

ABSTRACT

In this study, the settling behaviour of ceramic factory sludge containing suspended solid particles was investigated both by natural sedimentation and PAM flocculation. By natural sedimentation, the variation of time by interface height and turbidity were searched while by flocculation of PAM, the variation of time by sludge concentration, polymer dosage, turbidity, the change in molecular weight and charge were studied. Four anionic (4032, 4041, 4045, 4046), one cationic and one nonionic PAM were used for flocculation experiments. 10 mg/L polymer concentration, % 5 v/v sludge dosage and usage of low anionic PAM were determined to be the optimum conditions. Turbidity test showed that solid-liquid phase separation can be done with greater efficiency by PAM flocculation and therefore more clean water can be collected.

Keywords: Polyacrylamide, flocculation, natural sedimentation, turbidity.

1. GİRİŞ

Cevher hazırlama tesislerinde yeterince su temin etmek için kullanılan suyun geri kazanılması [1] ve susuzlandırma (katı-sıvı ayırımı) işlemlerinde ortaya çıkan şlam kayıpları önemlidir. Bu sebeple şlamların ve çok ince taneli yapı gösteren cevherlerin değerlendirilmesi için flokülasyon, seçimli flokülasyon, koagülasyon, seçimli koagülasyon ve flotasyon gibi ayırma işlemleri önerilmiştir [2,3]. Gerek flokülasyon gerekse koagülasyonda amaç askıda kalmış taneciklerin çökmesini sağlamak, bu şekilde daha berrak su [4] ile

kolay işlenebilecek veya taşınıp depolanabilecek pekişmiş bir çamur [5] elde etmektir.

Koagülasyon, askıda bulunan koloidal boyutlu taneciklerin çöktürülmesi için kimyasal maddelerin (koagülant), flokülasyon ise bu tanecikleri kümeleştirerek çöktüren yüksek molekül ağırlıklı organik elektrolitlerin (polimerlerin) katı-sıvı süspansiyonuna ilave edilmesidir.

Polimerler ile flokülasyon son elli yılda geniş kullanım alanı bulmuştur. Polimerlerin flokülasyondaki rolü

*Sorumlu yazar, e-posta: hakan.cengizler@cbu.edu.tr

doğrudan doğruya mineral yüzeyine olan adsorpsiyonla ilgilidir [6]. Polimer adsorpsiyonu ve sonrasında gerçekleşen flokülasyon süreci özellikle dengeden uzak olan durumlarda oldukça karışıktır. Prosesin verimliliği yalnızca uygun kimyasal maddelere (koagülant ve flokülant) değil ayrıca pulp içinde onların fiziksel, kimyasal ve elektrokinetik özelliklerine de bağlıdır. Katı ve sıvıyı içeren süspansiyonda yer alan farklı boyut, şekil ve ağırlıktaki katı taneciklerin varlığı ve kolloidal davranışları, kullanılan elektrolitler ve bütün bunların birbirleriyle olan etkileşimleri [7,8] susuzlandırma işlemlerinde büyük sorunlara yol açabilir.

Flokülasyonda köprüleşme ve yük çekimi adı altında iki mekanizma mevcuttur [9]. Akers [10,11] polimer flokülasyonunun mekanizmasının aşamalarını şu şekilde sıralar (i) süspansiyonun sıvı fazına doğru flokülant çözeltinin dispersiyonu (ii) flokülantın katı-sıvı arayüzeyine difüzyonu (iii) flokülantın katı üzerinde adsorpsiyonu (iv) adsorplanmış flokülant molekülünün başka bir partikül ile çarpışması (v) flokülant molekülünün ikinci bir partiküle adsorpsiyonu-partikül içi köprü oluşumu (vi) köprü oluşumları sonrası çarpışma ve nihayetinde flokülasyonudur.

Endüstriyel, zirai ve çevresel uygulamalarda sentezlenen, karakterize edilen polimerler arasında poliakrilamid (PAM) ve hidrolize poliakrilamidin önemli bir yeri vardır. Özellikle çevresel uygulamalarda PAM erozyonu azaltır, toprağın özelliklerini geliştirir ve flokülasyonu sağlar [12].

Ege Seramik Fabrikası A.Ş yer karosu masse hazırlama bölümünden temin edilen çamur örneğinde askıda yer alan taneciklerin PAM flokülasyonu ile çöktürülmesini amaçlayan bu araştırma iyi bir katı-sıvı ayırımı yaparak suyun berraklaştırılmasını hedeflemektedir.

2. MALZEMELER VE YÖNTEM

2.1. Malzemeler

Kolon Life Science Inc. ve Tianrun Chemicals Co. Ltd. tarafından sağlanan poliakrilamidlerin teknik bilgileri Tablo 1 de, Ege Seramik A.Ş tarafından temin edilen yer karosu masse çamurunun kimyasal bileşimi Tablo 2 de verilmiştir. Çamurun katı oranı ağırlıkça %10 dur. Tüm denemelerde distile su kullanılmıştır.

Tablo 1 Poliakrilamidlerin teknik bilgileri (üretici firmalardan temin edilmiştir)

Teknik adı	Bağlı Molekül Kütlesi (.10 ⁶ g/mol)	Su miktarı (% ağırlıkça)	İyon aktivitesi
K 6645	6-8	4-8	Yüksek katyonik
A 4032	11-13	4-10	Düşük anyonik
A 4041	14-16	4-10	Orta anyonik
A 4045	15-17	4-10	Yüksek anyonik
A 4046	16-18	4-10	Yüksek anyonik
N 134	8-10	Tanımsız	Orta iyonik olmayan

Tablo 2. Masse sıvı atık çamurunun kimyasal bileşimi

Oksitler	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	TiO ₂	ZrO ₂	ZnO	P ₂ O ₅	BaO	KK
%	50,05	18,26	0,63	1,41	4,77	1,42	8,32	0,24	4,95	2,80	0,71	0,88	5,56

KK: Kızdırma kaybı

2.2. YÖNTEM

2.2.1. Flokülantsız Çöktürme

Atık çamurun sedimentasyon analizi için sırasıyla hacimce % 5, % 10 ve % 20 oranında atık üzerine distile su ilavesiyle son hacmi 500 cm³ olan süspansiyonlar hazırlanır. Chiltern marka manyetik karıştırıcıda 5 dakika hızlı (300 devir/dk), 10 dakika yavaş (100 devir/dk) karıştırılır. Örnekler iç çapı 5 cm olan milimetrik dereceli mezürlere içersine alınarak serbest çökmeye bırakılır. Çeşitli zaman aralıklarında katı-sıvı ara yüzey yükseklikleri cetvel ile ölçülür.

2.2.2. PAM Flokülasyonu

2.2.2.1. Flokülasyon için uygun süspansiyon derişiminin belirlenmesi

Hacimce % 2,5, % 5 ve % 10 seramik çamuru ve 10 mg/L düşük anyonik PAM (4032) içeren 500 cm³

süspansiyonlar önce hızlı devirde (300 devir/dk, 5 dk) sonra yavaş devirde (100 devir/dk, 10 dk) manyetik karıştırıcıda (Chiltern) karıştırıldıktan sonra iç çapı 5 cm olan dereceli mezürlere alınır. Katı-sıvı ara yüzey yüksekliklerinin zamanla değişimi izlenir.

2.2.2.2. Flokülasyon için uygun molekül kütleli PAM' in belirlenmesi

İçersinde hacimce % 5 seramik atık çamuru içeren dört süspansiyon son hacmi 500 cm³ olacak şekilde derişimi 10 mg/L olan dört farklı molekül kütleli PAM (4032, 4041,4045, 4046) ile hazırlanır. 2.2.2.1 işlemindeki yöntem uygulanarak zamana bağlı son katı-sıvı ara yüzey yükseklikleri kaydedilir.

2.2.2.3. Flokülasyon için uygun PAM derişiminin belirlenmesi

Hacimce % 5 atık çamur ve derişimleri sırasıyla 5, 10, 20, 50, 100 mg/L olan düşük anyonik PAM içeren

süspansiyonlar hazırlandıktan sonra 2.2.2.1 işlemindeki yöntem uygulanarak katı-sıvı ara yüzey yüksekliklerinin zamana bağlı değişimi izlenir.

2.2.2.4. Flokülasyon için uygun PAM yük tipinin belirlenmesi

Hacimce % 5 atık çamur, derişimleri 10 mg/L olan düşük anyonik PAM (4032), katyonik PAM (K 6645) ve iyonik olmayan PAM (N 134) ile son hacmi 500 cm³ olacak şekilde süspansiyonlar hazırlanır. 2.2.2.1 yöntemi gereği katı-sıvı ara yüzey yükseklikleri zamana bağlı olarak kaydedilir.

2.2.2.5. Bulanıklık tayini

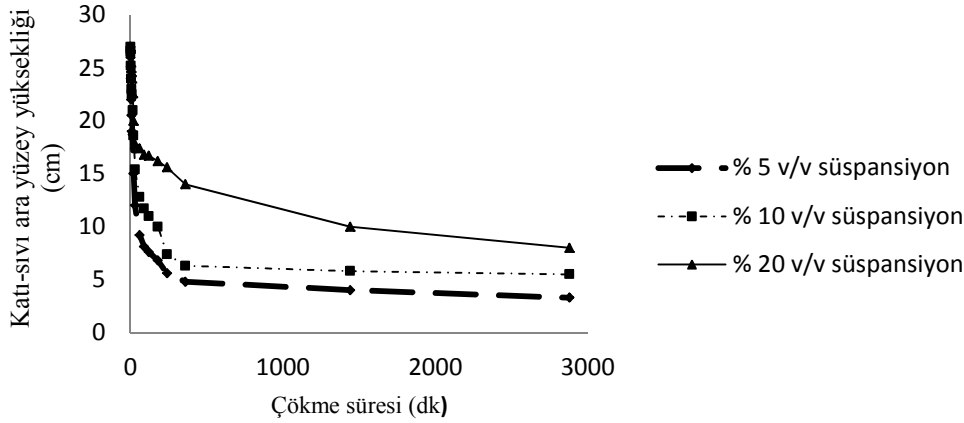
2.2.1 adımında serbest çökmeye bırakılan hacimce % 5 katı içeren süspansiyondan (flokülasyon öncesi) ve 2.2.2.4 adımıdaki anyonik PAM flokülasyonu sonrası aynı süspansiyondan yüzeyin 3 cm altından bulanıklık testi için 10 mL numune ayrılır. Bulanıklık tayini, Scientific marka Micro TPW Turbidimeter cihazında yapılmıştır. Değerler nefelometrik türbidite birimi (NTU) cinsinden verilmektedir. Flokülasyon verimi [1] formülü gereğince hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Flokülasyon verimi} = \frac{(T_o - T_f)}{T_o} \times 100 \quad [1]$$

T_o ve T_f sırasıyla flokülasyon öncesi ve sonrası bulanıklık değerlerini vermektedir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Flokülantsız çöktürme için uygun süspansiyon derişimi



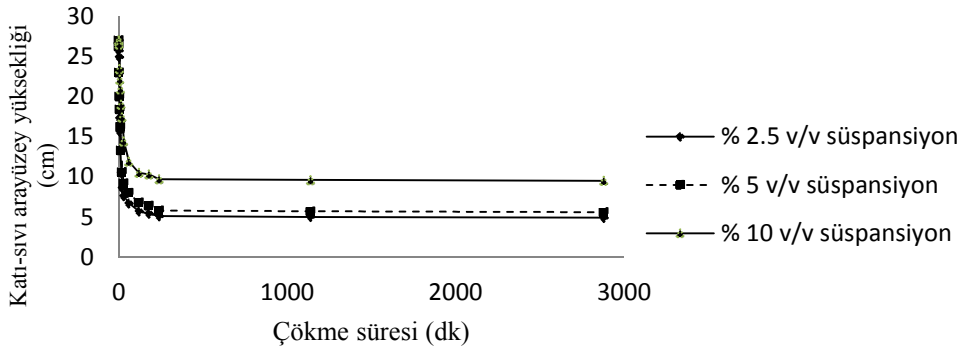
Şekil 1. Sedimentasyon analiz eğrisi

Şekil 1'e göre en iyi çöktürme hacimce % 5 atık çamur derişimi ile elde edilmiştir. 240 dakika sonunda % 5 ve % 10 atık çamurlu süspansiyonların çökmeleri tamamlanmıştır. Bu zamandan sonra katı-sıvı ara yüzey yükseklikleri değişmemiştir. Hacimce % 20 çamur içerikli süspansiyonun çökmesi ancak 24 saat sonunda tamamlanabilmiş ve ara yüzey yüksekliği 8 cm değerine ulaşmıştır. Serbest çökme için 240 dakika uygun süre ve bu süre sonunda 3,3 cm ara yüzey yüksekliği gösteren hacimce % 5 atık içeriği uygun derişim değeri olarak seçilmiştir.

3.2 PAM Flokülasyonu

3.2.1 Flokülasyon için uygun süspansiyon derişimi

Şekil 2 hacimce % 2,5, % 5 ve % 10 atık içeren süspansiyonların flokülasyon sonrası katı-sıvı ara yüzey yüksekliklerinin zamana bağlı olarak değişimini vermektedir.

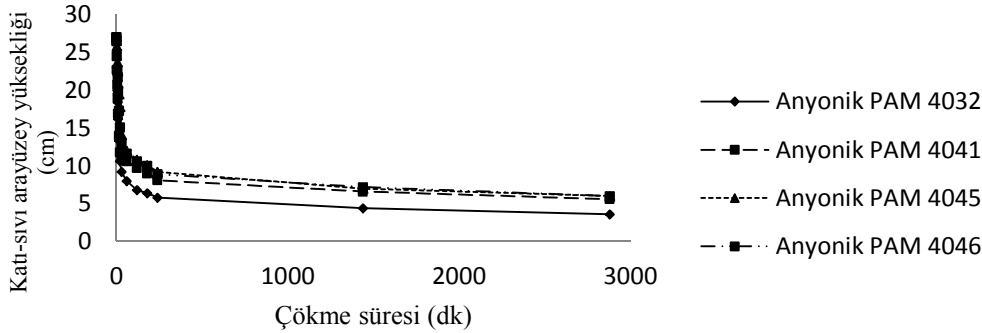


Şekil 2. Atık çamur derişiminin çökme süresi ile değişimi

Hacimce % 2,5 ve % 5 atık çamur içeren süspansiyonlarda katı-sıvı yükseklikleri izlenen tüm sürelerde oldukça yakın değerler vermiştir. Literatürde süspansiyon miktarı arttıkça çökme hızının azaldığı verilmiştir [5]. Bu çalışmada da benzer bir durum görülmüş olup hacimce % 10 katı içeren süspansiyonda katı-sıvı ara yüzey yüksekliği 10 cm civarında sabit kalmıştır. Bu durumda hacimce % 5 atık çamur uygun süspansiyon derişimi olarak seçilmiştir.

3.2.2. Flokülasyon için uygun moleköl kütleli PAM

Molekül kütleleri sırasıyla artan dört anyonik PAM in (4032, 4041, 4045, 4046) flokülasyonunda katı-sıvı ara yüzey yüksekliklerinin zamanla değişimi Şekil 3 te verilmiştir.



Şekil 3. PAM in moleköl kütlelerinin çökme süresi ile olan değişimi

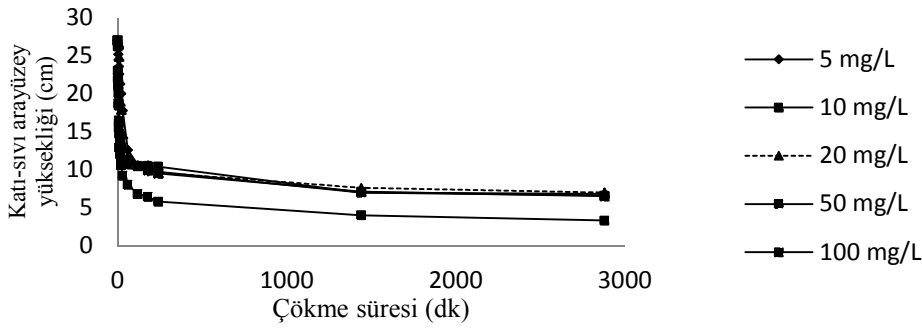
Flokülasyon yönteminde kullanılan polimerlerin moleköl kütlelerinin çöktürme üzerine etkisi oldukça önemlidir [13]. Çok yüksek moleköl ağırlıklı anyonik polimerler ile aynı yüzey yüküne sahip çoğu koloidal sistemlerin [14,15] flokülasyonunda polimer köprü teşekkülü mekanizması etkindir. Bu mekanizmada polimerin uzun zinciri birçok katı tane üzerinde adsorplanabilir ve adsorplanmış tanecikleri kümeleştirerek çöktürebilir [16]. Ancak çok bileşenli sistemlerde dispersiyonun tekrarlanması sebebiyle sterik engeller artar ve kümeleşme zorlaşır, dayanıksız ve kırılğan floklar oluşur [17,18]. Cevher hazırlama ve filtrasyon işlemlerinde dayanıklı ve sağlam yapıda küçük boyutlu floklar tercih edilir, bu sebeple orta moleköl kütleli ($8-10 \cdot 10^6$ g/mol) polimerler kullanılır [13,6].

Denemelerde kullanılan seramik çamur numunesi çok bileşenli bir sistemdir, katı tane miktarı yoğundur. Orta

molekül kütleli PAM lerin bükümlü yapısı, yüksek moleköl kütleli PAM lerin düzgün ve gergin dizilimi yoğun katı tanelerin çökmesini zorlaştıran sterik engellemeler yaratabilir. Bu sebeple çökme sonrası katı-sıvı ara yüzey yükseklikleri 6 cm civarındadır. Düşük moleköl kütleli PAM (4032) ile flokülasyon sonrası bu yükseklik 3 cm değerine inmesi sterik engellerin diğer polimerlere göre daha az olduğunu düşündürmüştür.

3.2.3 Flokülasyon için uygun PAM derişimi

3.2.2 aşamasında hacimce % 5 atık içeren seramik çamurunu çöktüren en iyi polimerin PAM (4032) olduğu belirlenmişti. Bu aşamada bu polimerin farklı konsantrasyonları ile çöktürme yapılarak en uygun çöktürme derişimi belirlenmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. Anyonik PAM (4032) derişiminin çökme süresi ile olan değişimi

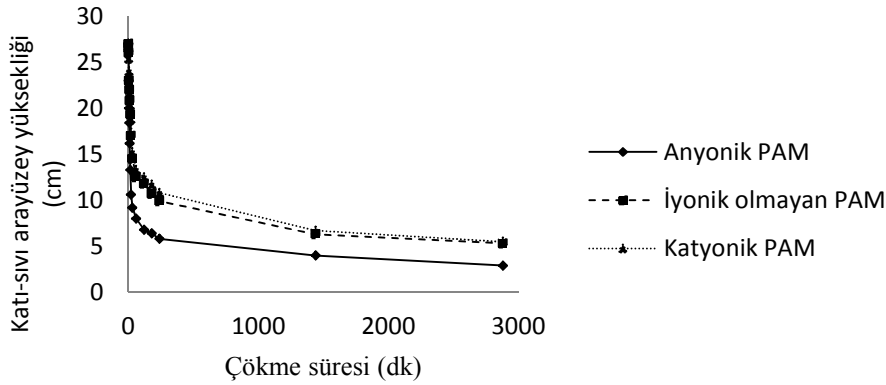
Negatif yüzey yüküne sahip kil minerallerinin oluşturduğu süspansiyon iyon adsorpsiyonu ile aynı elektrik yüküne sahip olacak şekilde deşarj olabilirler. Bu şekilde sıvıya karşı potansiyel fark kaybolmakta ve neticede floküle olmaktadır. Gereğinden fazla flokülan kullanılması halinde katı partiküller yalnız deşarj olmaz aynı zamanda zıt yükü de şarj olurlar [1].

Tek bileşenli sistemlerde en iyi flokülasyon işlemini sağlamak için gerekli flokülan doğajının katının yüzey alanın yarısını kaplayacak miktar olduğu ifade edilir. Fazla flokülan miktarı katı taneler arasında köprü oluşturmaz [19, 20, 21, 16].

Bu çalışmada 10 mg/L polimer doğajının çöktürmede en iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. Polimer miktarı artıkça katı-sıvı ara yüksekliği artmıştır. Bunun sebebi olarak kil süspansiyonu içinde katı partiküllerin negatif yüzey yükünü kaybedip pozitif yük kazanması olduğu ve dolayısıyla katı taneler arasında köprü oluşumunun zorlaştığı düşünülmektedir.

3.2.4 Flokülasyon için PAM in uygun şarj (yük) tipi

Şekil 5 hacimce % 5 atık çamurun 10 mg/L polimer varlığında (anyonik- 4032, katyonik ve iyonik olmayan) PAM in flokülasyonunu göstermektedir.



Şekil 5. Çökme süresi ile PAM yükünün değişimi

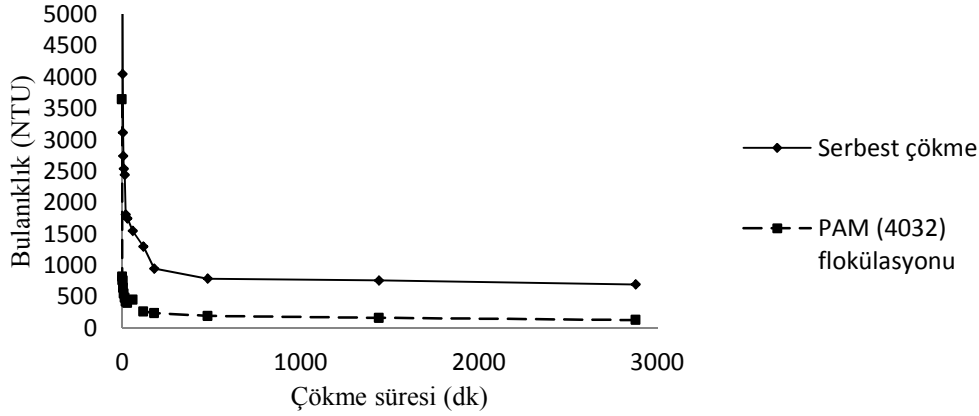
Şekil gereği en iyi çöktürme işleminin anyonik polimer ile yapıldığı görülmektedir. Özellikle literatürde [7, 8] yüksek katyonik yüklü PAM in flokülasyon mekanizmasının polimer köprü oluşumuna değil elektrostatik yük çekimi mekanizmasına dayalı olduğu verilmiştir. Doğrusal yapılu bu tür katyonik PAM, katı yüzeyine elektrostatik çekimle birçok noktadan adsorbe olmasından polimer köprü oluşumu çok azdır. Bu sebeple oluşan küçük flokların çökme hızları da yavaştır.

Anyonik PAM in kuvvetli çöktürme etkisi muhtemel tane-polimer etkileşimlerinden olabilir: (i) polimerdeki anyonik yük merkezleri $-COO^-$ ile süspansiyonunda kil yüzeyinde bulunabilecek katyonlar arasındaki kovalent bağ, (ii) polimerin negatif yük merkezleri ile kilin olası pozitif yük merkezleri arasında elektrostatik çekim, (iii) polimer zincirindeki noniyonik gruplar ($-NH_2$ ve $-C=O$) ile kil yüzeyinde olası M-O veya M-OH (M: kil yüzeyinde olası katyonları ifade eder) grupları arasındaki hidrojen bağıdır [16]. Bir başka literatürde tane polimer etkileşimi negatif kenar yüklü kil taneleri ile polimerin floküle edici etkisi arasında

olası yüzey-yüzey bağlanması olarak ifade edilmiştir [22]. Çöktürme gücü kuvvetli anyonik PAM üzerinde katı tane adsorpsiyonunun diğer iki PAM türüne göre daha fazla olduğu düşünülmektedir.

3.2.5 Bulanıklık üzerine flokülasyonun etkisi

Şekil 6 serbest çöktürme ve anyonik (4032) PAM flokülasyonu sonrası seramik çamurunun bulanıklık değerlerini vermektedir.



Şekil 6 Serbest çökme ve PAM (4032) sonrası bulanıklık eğrisi

Çok bileşenli seramik çamurun bulanıklık değeri 4053 NTU dur. 48 saatlik serbest çökme sonrası bulanıklık değeri 698 NTU değerine inmiştir. Flokülasyon sonrası bu değer 48 saat sonunda 131 NTU değerine düşmüştür. Flokülasyon ile çöktürme işlemi hem hızlı gerçekleşmiştir hem de bulanıklık değeri % 81 verimle giderilebilmiştir.

KAYNAKLAR

- Ethem M.Y., "Flokülasyon Tekniği ve Günümüzdeki Önemi", **Madencilik**, c.14, s. 3, s. 21-28, 1975.
- www.maden.org.tr/resimler/ekler/0495b4e033e9f6_0_ek.pdf Tefek M., Hematitin Selektif flokülasyonu.
- Collins D.W., Read A.D., **Mineral Science Engineering**, c. 3, Londra, 1971
- Ersoy B., Alptekin A.M., Sanışık A., Gürcan S., Erkan Z.E., Yıldız A., "Doğal Taş İşleme Tesisi Atık Sularından bulanıklığın Giderilmesine Farklı Yöneyemlerin ve Farklı Koagülantların Etkisi", **Madencilik ve Çevre Sempozyumu**, Ankara, s. 117-125, 5-6 Mayıs 2006.
- Oğul K., **Mermer İnce Artıklarının Koagülasyonu ve Flokülasyonu** (YL Tezi), Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- Ateşok G., "Polimerlerin Cevher Hazırlamadaki Yeri ve Kullanım Özellikleri", **Madencilik**, c.26, s. 3, s.15-22, 1987.
- Sabah E. ve Cengiz İ., "PAMlerin İyonik Gruplarının Kömür Hazırlama Tesisi Atıklarının Çökme Davranışına Etkisi", **Türkiye 14. Kömür Kongresi**, Zonguldak, s. 133-140, 2-4 Haziran 2004.
- Sabah E., Cengiz I., "An Evaluation Procedure for Flocculation of Coal Preparation Plant Tailings", **Water Research**, c. 38, s. 1542-1549, 2004.
- Klimpel, R. R., **ERC Particle Science and Technology**, Florida, 1997.
- Akers A., "Factors Affecting the Rate of the Polyelectrolyte Flocculation Reaction", **Filtration and Separation**, c. 9, s. 423-425, 1972 .
- S. Weir and Moody G.M., "The Importance of Flocculant Choice with Consideration to Mixing Energy to Achieve Efficient Solid/Liquid Separation", **Minerals Engineering**, c. 16, s. 109-113, 2003.
- Pefferkon E., "PAM at Solid/Liquid Interfaces", **Journal of Colloid and Interface Science (J. Colloid Int. Sci)**, c. 216, s. 197-220, 1999.
- Hunter T.K. and Pearse M.J., "The Use of Flocculants and Surfactants for Dewatering in the Mineral Processing Industry", **XV. Int. Mineral Processing Congress**, Toronto, 1982.
- Özer M., Bentli Y., Önal G., Dinçer H., "Settling of Coal Simes by Flocculation", **IX. International Mineral Processing Symposium**, Capadocia, 18-20 September, 2002.
- Taylor M.L., Morris G. E., Seif P.C., Smart R., "Kinetics of Adsorption of High Molecular Weight Anionic Polyacrylamide onto Kaolinite. The Flocculation Process", **J. Colloid and Interface Science (J. Colloid Int. Sci)**, c. 250, s. 28-36 , 2002.

- 16- Ersoy B., “Effect of pH and Polymer Charge Density on Settling Rate and Turbidity of Natural Stone Suspensions”, **International Journal of Mineral Processing (Int. J. Min. Proc.)**, c.75, s. 207-216 , 2005.
- 17- Gregory J., 1989, “Fundamental of Flocculation”, **Critical Reviews in Environmental Controls**, c. 19, s. 3, s. 185-230, 1989.
- 18- Divakaran R. and Sivasankara Piliyai V.N., “Flocculation of River Silt Using Chitosan”, **Water Research**, c. 36, s. 2414-2418, 2002.
- 19- Gregory J.,2005, **Particles in Water : Properties and Process**,Cambridge University, London.
- 20- Somasundaran, P. and Das K.K., **An Overview Innovations in Mineral and Coal Processing**, Atak S., Önal G., Çelik M.S. (Eds.), Rotterdam, 1998.
- 21- Tripathyl T. and Rajan De B., “Flocculation: A New Way to Treat the Waste Water”, **Journal of Physical Sciences**, c. 10, s. 93-127, 2006.
- 22- Güler, Ç., Böke, N., “Kaolinin Flokülasyonu”, **Doğa Dergisi**, 10 204-209, 1987.