

Mermer tozu süspansiyonunun FLOC 27AS ile bulanıklığının giderilmesi

Turbidity removal of marble powder suspensions by FLOC 27AS

Selma Düzyol

Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Selçuk Üniversitesi, Konya, Türkiye

Özet

Mermer, maden ocağında mermer üretimi gerçekleştirildikten sonra piyasanın ihtiyacına göre mermer kesme fabrikalarında kesilerek plaka halinde satışa sunulur. Mermer kesme işlemleri, hem oluşan tozun hem de kesici uçlarının ısınmasının önlenmesi için sulu olarak gerçekleştirilir. Tesis suyu olarak adlandırılan bu su yüksek oranda ince mermer tozu içerir ve tesise geri döndürülmeden önce içerdiği mineraller flokülasyon (salkımlaştırma) yöntemi ile çöktülür. Böylelikle hem mermer atıklarının çevreye olumsuz etkileri önlenir hem de bu atıkların çeşitli sektörlerde hammadde olarak kullanılması mümkün olabilmektedir. Bu çalışmanın amacı anyonik tip bir flokülant olan FLOC 27AS'nin mermer tozu süspansiyonlarının çöktürülmesindeki etkinliğinin araştırılmasıdır. Yapılan deneysel çalışmalarda optimum koşullar bulanıklık ölçümleri ile belirlenmiştir. En düşük bulanıklık değeri, 0.5 kg/ton FLOC 27AS konsantrasyonunda, 300 dev/dak karıştırma hızında ve 3 dakikalık bir flokülasyon süresinde 24.4 NTU (nefelometrik bulanıklık birimi) olarak tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Mermer tozu, flokülasyon, bulanıklık

Abstract

Marble is generally put forward as plates in the marble cutting plant regarding to the market requirement after producing from mine for sale. Marble cutting operations have been performed by the use of water to prevent both the dust formation and the heating of cutting edges. The water called as the plant water includes a great deal of fine marble powder and they are flocculated by means of flocculation method before recycling into the plant. In this way, the negative effects of the marble wastes on the environment can be avoided and the usage of these wastes can be made possible as raw material in some industries. The main objective of the present work is to investigate the efficiency of FLOC 27AS as an anionic type flocculant on the flocculation of the marble powder suspensions. The optimum conditions were specified via the turbidity measurements. The minimum turbidity value was obtained as 24.4 NTU (nephelometric turbidity unit) in the FLOC 27AS concentration of 0.5 kg/t, the stirring speed of 300 rpm and the flocculation time of 3 min.

Key words: Marble powder, flocculation, turbidity

1. Giriş

Mermer, kireçtaşı ve benzeri bileşimdeki kayaların yüksek ısı ve basınç altında kristal yapılarının değişmesi ile oluşur. Bileşiminde az miktarda demir ve diğer metal oksitlerin bulunması ile çeşitli renklerde oluşabilir. Örneğin, piroksenler ve amfiboller yeşil, grena ve vezüvyanit kahverengi, epidot, kontrodit ve sfen sarı, ince grafit tabakaların mevcudiyetinde

Adres: Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Selçuk Üniversitesi, 42075, Konya TÜRKİYE. E-mail adresi: selmad@selcuk.edu.tr, Telefon: +903322232043 Fax: +903322410635

siyah ve gri renklerde olabilirler. Su mermeri olarak bilinen oniks mermeri ise büyük miktarlarda SiO₂'den oluşmuş kalsedondur.

Mermerlerin piyasanın gereksinimine göre hazırlanma işlemleri, mermer kesme fabrikalarında ST veya katraç adı verilen makinelerde sulu olarak gerçekleştirilir. Mermer kesme işlemlerinde bu makinelerin yanı sıra yan kesme ve baş kesme makineleri ve son işlemler olan silme ve cilalama yapılmaktadır. Tüm bu işlemler sırasında ince boyutlu toz atıklar ortaya çıkmaktadır. Oluşan bu tozların iri boyutta olanları (0.1-2 mm), atık havuzlarında yerçekimi kuvvetinin etkisiyle kendiliğinden çökerken ince boyutta (-0.1mm) olanları ise su içinde askıda kalmaktadır. Tane boyutu küçüldükçe yerçekimi kuvvetinin tane üzerinde etkinliği azalmaktadır. Askıdaki bu ince boyutlu tanelerin çökmesinin hızlandırılması flokülant adı verilen kimyasalların ilavesiyle mümkün olmaktadır. Böylelikle tesis suyunun ince tanelerden arındırılarak tesise yeniden döndürülmesi mümkün olabilmektedir.

Flokülasyon, suda çözünebilir yüksek molekül ağırlıklı polimerler yardımıyla taneciklerin bir araya getirilmesi yöntemidir [1]. Flokülasyon işlemi doğal polimerlerle (nişasta, reçine, tutkal, jelatin vs.) veya suda çözünebilir yüksek molekül ağırlıklı sentetik organik polimerler (polielektrolitler) yardımıyla yapılır [2]. Bunların bir ucu bir partikül yüzeyine adsorbe olurken diğer ucu başka bir partikül yüzeyine adsorbe olarak bir köprü meydana getirir ve sonuç olarak flokülasyon gerçekleşir. Polielektrolitler, tane yüzeyine elektrostatik çekim kuvvetiyle adsorbe olabildiği gibi kimyasal yolla da adsorplanabilirler ve aynı şekilde taneciklerin zeta potansiyellerinin yani yüzey yüklerinin düşmesine neden olurlar. Yüzey yükü fazla olan tanelerin aralarındaki enerji bariyerinden dolayı dağılması gerekirken bu yöntemle salkımlaşmaktadırlar. Oluşan salkımlara ise flok ismi verilir.

Flokülantlar iyoniklik durumlarına göre anyonik, katyonik veya non-iyonik olarak sınıflandırılırlar. Molekül ağırlıkları ve yük yoğunlukları, flokülantları karakterize eden en önemli özellikleridir. Molekül ağırlıklarına göre çok yüksek (10 milyon g/mol ve üzeri), yüksek (1-10 milyon g/mol), orta (200,000-1 milyon g/mol ve üzeri), düşük (100.000-200.000 g/mol), çok düşük (50.000-100.000 g/mol) ve çok çok düşük (50.000'den az) olarak sınıflandırılabilirler. Sentetik flokülantların pek çoğu poliakrilamidlerin türevleri olup en önemli özellikleri çok yüksek molekül ağırlığına sahip olmalarıdır (molekül ağırlıkları 20 milyon g/mol'a kadar çıkabilmektedir). Genel olarak flokülantların molekül ağırlığı arttıkça floküle etme kabiliyetleri de artar. Sentetik polimerlerin molekül ağırlıkları doğal olanlara göre daha fazla olduğundan pratikte daha çok kullanılırlar. Mermer atık sularının arıtımında genelde granül halde sentetik flokülantlar kullanılmakta olup en çok kullanılanlar ise anyonik karakterli olanlardır [3]. Flokülant tipi, miktarı ve yük yoğunluğu, pH, flokülasyon süresi, karıştırma hızı, tane boyutu gibi faktörler flokülasyonu etkileyen önemli parametlerdir [4-13].

Süspansiyonun bulanıklığı, askıda kalan tane miktarının azalmasıyla azalır. Bulanıklığın azalması flokülasyon işleminin başarısını gösteren bir değer olup tübidimetre ile kolaylıkla ölçülebilir [6].

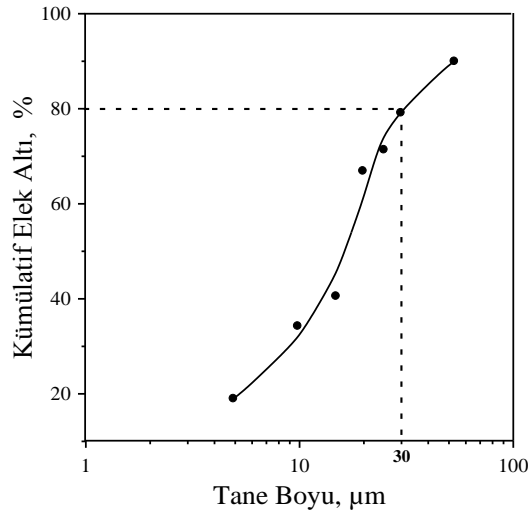
Bu çalışmanın amacı, mermer kesme fabrikalarında tesis suyunda kesme işlemleri esnasında kaçınılmaz olarak ortaya çıkan ve çevresel sorunlara neden olabilen ince tanelerin anyonik bir flokülant kullanılarak çökeltme davranışının flokülant miktarı, karıştırma hızı, flokülasyon süresi

gibi parametrelerin ışığında incelenmesidir.

2. Malzeme ve Yöntem

2.1. Malzeme

Bu çalışmada, Ordu bölgesinde faaliyet gösteren yerel bir mermer kesme fabrikasından temin edilmiş ince boyutta mermer atığı numunesi kullanılmıştır. Numune % 92-95 dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) ve % 5-8kalsit (CaCO_3) ihtiva etmektedir. Numunenin özgül ağırlığı piknometre ile 2.7 g/cm^3 olarak belirlenmiştir. Tane boyut dağılımı Andreasen pipet yardımı ile belirlenmiş ve Şekil 1’de verilmiştir. Tanelerin % 80’inin geçtiği elek açıklığı $30 \mu\text{m}$ olarak Şekil 1’den belirlenmiştir.



Şekil 1. Mermer tozu numunesinin tane boyut dağılımı

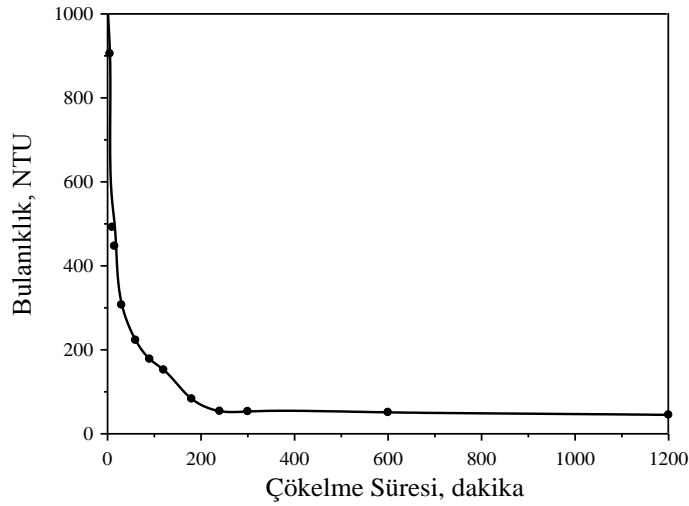
DeneySEL çalışmalarda flokülant olarak yüksek molekül ağırlıklı orta anyonik özellikteki FLOC 27AS kullanılmıştır. FLOC 27AS, %1’lik stok çözelti olarak hazırlanmıştır. pH değerinin etkisinin araştırıldığı deneylerde ortamın pH’ı, HCl ve NaOH ile ayarlanmış ve dijital göstergeli (Jenco 6230) pH metre ile ölçülmüştür. Süspansiyonun karıştırılması manuel ayarlanabilen bir karıştırıcı (Heidolph RZR 2021) ile yapılmış ve Velp TB1 marka türbidimetre ile bulanıklık ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Zeta potansiyeli ölçümleri Brookhaven Zeta Plus marka zetametre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Cihazın ölçüm aralığı $-150+150 \text{ mV}$ olup standart sapması 2 mV ’tur.

2.2. Yöntem

Flokülasyon deneyleri, 5 g katı ve 500 cm^3 distile su kullanılarak hazırlanmış olan mermer tozu süspansiyonlarında gerçekleştirilmiştir. Süspansiyonların katı oranı orijinal tesis suyuna yakın olması açısından ağırlıkça %1 olacak şekilde ayarlanmıştır. Süspansiyon, ilk olarak mermer

tozunun iyi bir şekilde disperse olması yani dağılması için 400 dev/dak hızında 2 dakika boyunca karıştırılmıştır. Flokülant ilavesinden sonra 3 dakika daha karıştırılmıştır. Bu flokülasyon süresi, polimerin mineral yüzeylerine adsorbe olabilmesi için önemlidir. Daha sonra süspansiyon dereceli mezüre alınmıştır. Mezür 10 kere ters düz edilmiş ve floküle olmuş malzemenin çökme davranışının izlenmesi için düzgün bir zemin üzerine alınmıştır. Oluşan flokların parçalanmaması için ters düz etme işlemi oldukça yavaş yapılmıştır. 30 dakikalık çökme süresi sonrasında mezürün belirli bir mesafesinden bir miktar çözelti pipet yardımıyla alınmış ve bu örnek üzerinde bulanıklık ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bulanıklık değeri en az dört ölçümün ortalaması alınarak tespit edilmiştir.

Mermer tozu numunesinin doğal çökme davranışını belirlemek amacıyla süspansiyon aynı koşullarda ancak flokülant olmaksızın şartlandırılmış ve belirli zaman aralıklarında alınmış olan bir miktar çözelti üzerinde bulanıklık ölçümleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 2). Şekil 2'den görüldüğü gibi askıda kalan tanelerin flokülant olmadan kendi kendine çökmeleri oldukça uzun zaman almaktadır. Süspansiyonun 30 dakika sonundaki bulanıklık değeri 307.5 NTU olarak ölçülürken, 4 saat sonra bu değer 53.7 NTU olduğu tespit edilmiştir.



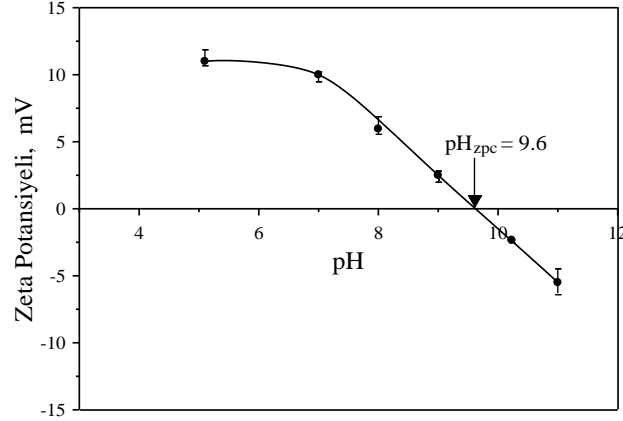
Şekil 2. Mermer tozu numunesinin zamana bağlı çökme davranışı

3. Bulgular

3.1. pH'in zeta potansiyeline etkisi

Farklı pH değerlerinde mermer tozu süspansiyonunun zeta potansiyeli değerleri ölçülmüş ve elde edilen sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir. Mineral yüzeylerinin elektrik yükünü sıfır yapan pH değeri (zpc-zero point of charge, şarjın sıfır noktası) 9.6 olarak Şekil 3'ten belirlenmiştir. Bu değer altındaki pH'larda yüzeyler pozitif yük taşımaktadır. Süspansiyonun doğal pH değeri olan pH=9 mineral yüzeylerinin yüzey potansiyeli +2.5 mV olarak ölçülmüştür ve oldukça düşük kararlılık

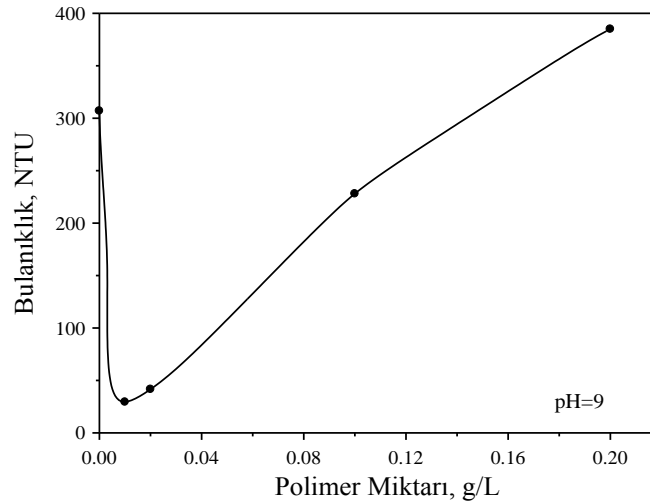
sergilemektedir.



Şekil 3. Mermer tozu numunesinin zeta potansiyelinin pH'a bağlı değişimi

3.2. Polimer miktarının flokülasyona etkisi

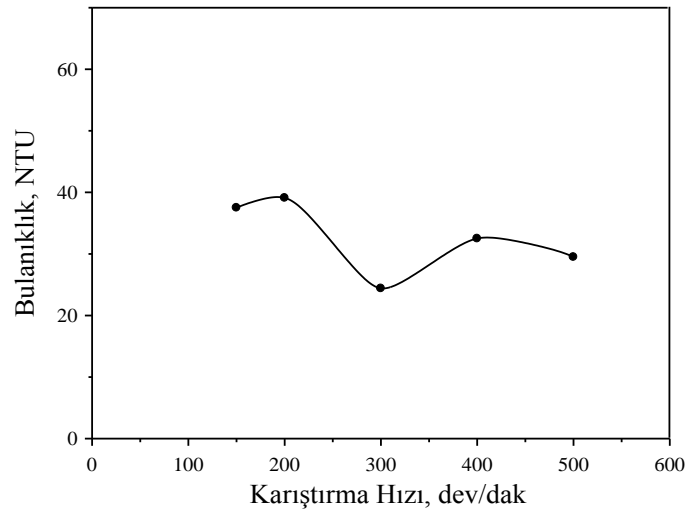
Polimer miktarının mermer tozunun flokülasyonuna etkisini belirlemek amacıyla farklı konsantrasyon değerlerinde deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4'te verilmiştir. Bu deneylerde karıştırma hızı 500 dev/dak ve flokülasyon süresi 3 dakika olarak sabit tutulmuştur. Şekil 4'ten görüldüğü gibi polimer dozajının azaltılmasıyla süspansiyonun bulanıklık değeri de azalmıştır. En düşük bulanıklık değerine (29.5 NTU) ise 10^{-2} g/L polimer konsantrasyonunda ulaşılmıştır. Polimer miktarının artmasıyla mineral yüzeylerinde adsorbe olan flokülant miktarı artmaktadır. Ancak belli bir dozajın (optimum) üzerinde flokülant ilavesi flokülasyonun başarısını artırmak yerine azaltmaktadır. Bunun sebebi ise mineral yüzeylerinde diğer tanelere adsorblanmış polimer zincirlerinin rahatlıkla tutunabileceği kadar boşluk bulunmamasıdır. Üzerine polimer adsorbe olmuş mineral tanelerinin polimer köprüleri ile birbirlerine bağlanabilmeleri için mineral yüzeylerinin yeteri kadar boşluğa sahip olması gerekmektedir. Ancak, aşırı miktarda flokülant ilavesi flokülasyonu olumsuz etkilemektedir. Literatürde optimum miktarın katının yüzey alanının yarısını kaplayacak kadar olduğu belirtilmektedir [14,6,9]. Benzer bir durum diğer çalışmalarda da gözlenmiştir [15,13].



Şekil 4. Polimer miktarının mermer tozu süspansiyonunun bulanıklığına etkisi

3.3. Karıştırma hızının flokülasyona etkisi

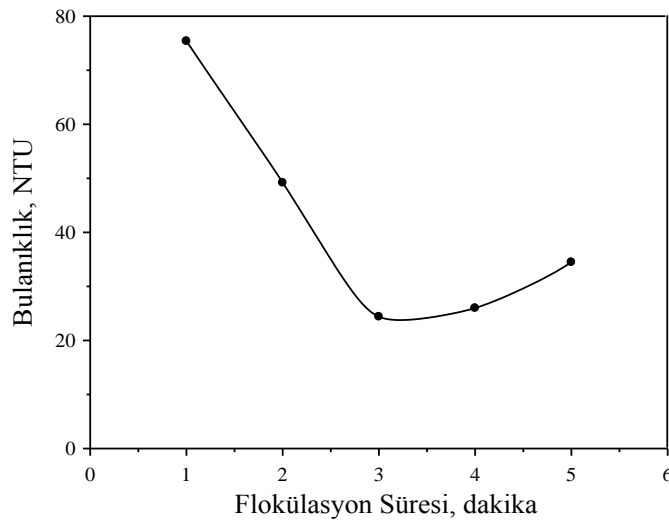
10^{-2} g/L polimer konsantrasyonunda, 3 dakika flokülasyon süresinde, karıştırma hızının flokülasyona etkisini belirlemek amacıyla çeşitli karıştırma hızlarında deneyler yapılmış ve ulaşılan sonuçlar Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 5'ten de görüldüğü gibi çalışılan hızlarda, karıştırılma hızının bulanıklığı çok fazla etkilemediği görülmüştür. Bulanıklığın en düşük 24.4 NTU olarak tespit edildiği 300 dev/dak'lık karıştırma hızı ise optimum değer olarak belirlenmiştir. Yüksek karıştırma hızları neticesinde ortaya çıkan kesme kuvvetleri oluşan flokların parçalanarak yeniden dağılmasına yol açmaktadır. Yine düşük karıştırma hızlarında taneler, polimer ve birbirleriyle yeterince temas edemediği için başarılı bir flokülasyon elde edilememektedir.



Şekil 5. Karıştırma hızının mermer tozu süspansiyonunun bulanıklığına etkisi

3.4. Flokülasyon süresinin flokülasyona etkisi

10^{-2} g/L polimer konsantrasyonunda 300 dev/dak karıştırma hızında flokülasyon süresinin etkisinin belirlenmesi için deneyler yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir. Flokülasyon süresinin artışı ile bulanıklık değerleri azalmış ve 24.4 NTU olan bulanıklık değerine 3 dakikalık bir flokülasyon süresinde ulaşılmıştır. Flokülasyon süresinin arttırılması ile bu değer hafifçe yükselme eğilimi göstermiştir. Bunun nedeni olarak flokülasyon süresi uzun tutulduğunda polimer adsorpsiyonunun artması neticesinde yüzeylerde yeterince boşluk kalmaması ve flokülasyonun olumsuz etkilenmesidir. Yine uzun flokülasyon sürelerinde oluşan flokların yeniden dağılmaya başladığı söylenebilir.



Şekil 6. Flokülasyon süresinin mermer tozu süspansiyonunun bulanıklığına etkisi

Sonuçlar

Mermer tozu atıklarından oluşan süspansiyonun anyonik özellikteki FLOC 27AS ile flokülasyonuna çeşitli parametrelerin etkileri incelenmiştir. Flokülasyon işleminin başarısı süspansiyonun bulanıklık değerinin ölçülmesi ile tespit edilmiştir. Flokülant ilave edilmeden süspansiyonun doğal çökmeye bırakıldıktan 30 dakika sonundaki bulanıklık değeri 307.5 NTU iken, 10^{-2} g/L FLOC 27AS konsantrasyonunda, 300 dev/dak'lık karıştırma hızında ve 3 dakika flokülasyon süresinde 24.4 NTU olarak ölçülmüştür. Bu değere hiçbir flokülant olmadan 20 saat sonunda bile ulaşamadığı (Şekil 2) dikkate alındığında polimer varlığında süspansiyon içerisindeki askıdaki tanelerin çökmelerinin hızlanmasında polimerlerin oldukça etkin oldukları görülmektedir. Bu durum özellikle tesis suyunun yeniden kullanılabilmesi açısından önemli olmakla birlikte, geri kazanılan ince mermer tozlarının ekonomik olarak bazı endüstrilerle değerlendirilebilmesi açısından da ayrıca önem arz etmektedir.

Kaynaklar

- [1] Gregory J. Polymer adsorption and flocculation in sheared suspensions, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 1988;31:231–253.
- [2] Gregory J. Fundamental of flocculation, *Critical Reviews in Environmental Controls*, 1989;19(3):185–230.
- [3] Ersoy B. Mermer İşleme Tesisi Atık Su arıtımında kullanılan flokülantların tanıtımı, Türkiye IV. Mermer Sempozyumu, Afyon, 2003;449–462.
- [4] Werneke MF. Application of synthetic polymers in coal preparation, *Soc. Min. Eng. IME*, 1979;79–106.
- [5] Ateşok G. Adsorption of polymers, *Bull. Tech. Univ. Istanbul*, 1988;41:13–32.
- [6] Hogg R. Flocculation and dewatering, *Int. J. Miner. Process.*, 2000;58:223–236.
- [7] Yarar B. Evaluation of flocculation and filtration procedures applied to WSRC Sludge, Report no: WSRC-TR-2001-00213. Colorado School of Mines, USA, 2001;1–34.
- [8] Sabah E, Cengiz I. An evaluation procedure for flocculation of coal preparation plant tailings, *Water Research*, 2004;38:1542–1549.
- [9] Ersoy B. Effect of pH and polymer charge density on settling rate and turbidity of natural stone suspensions, *Int. J. Miner. Process.*, 2005;75:207–216.
- [10] Cengiz İ, Sabah E, Özgen S, Akyıldız H. Flocculation of fine particles in ceramic wastewater using new types of polymeric flocculants, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009;112:1258-1264.
- [11] Taşdemir T, Kurama H. Fine Particle Removal from natural stone processing effluent by flocculation, *Environmental progress&Sustainable Energy*, 2012;32(2):317–324.
- [12] Karbassi AR, Bassam SS, Ardestani M. Flocculation of Cu, Mn, Ni, Pb, and Zn during Estuarine Mixing (Caspian Sea), *International Journal of Environmental Research*, 2013;7(4):917–924.
- [13] Duzyol S. Evaluation of Flocculation Behavior of Marble Powder Suspensions, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2015;51(1):5–14.
- [14] Somasundaran P, Das KK. Flocculation and Selective Flocculation,- An Overview, In: Atak S, Onal G, Celik MS, editors. *Innovations in Mineral and Coal Processing*, AA. Balkema /Rotterdam /Brookfield; 1998.
- [15] Basaran HK, Tasdemir T. Determination of flocculation characteristics of natural stone powder suspensions in the presence of different polymers, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2014;50(1):169–184.