

POLİAKRİLAMİTLERİN İYONİK GRUPLARININ KÖMÜR HAZIRLAMA TESİSİ ATIKLARININ ÇÖKELME DAVRANIŞINA ETKİSİ

THE EFFECT OF IONIC GROUPS OF POLYACRYLAMIDE ON THE SETTLING BEHAVIOUR OF COAL PREPARATION PLANT TAILINGS

Eyüp SABAH, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Müh. Fak., 03200 Afyon
İsmail CENGİZ, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Müh. Fak., 03200 Afyon

ÖZET

Bu çalışmada, Kömür ve kaolinit, illit, muskovit, kuvars gibi mineral maddelerden oluşan kömür hazırlama tesisi atığının çökeltme davranışına poliakrilamidlerin iyonik gruplarının etkisi incelenmiştir. Yüksek moleküler ağırlığa sahip zayıf ve orta anyonik flokülantların özellikle düşük polimer konsantrasyonlarında daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Bulanıklık testleri, zayıf anyonik ve nonyonik flokülantların, bilhassa düşük ve yüksek pH'larda, daha berrak süspansiyonlar verdiğini göstermiştir. Multi komponent özelliğe sahip atık suyun flokülasyon tekniği ile arıtılmasında, partikül yüzeylerine polimer adsorpsiyonu için, ortam pH'sının ve partiküllerin elektriksel yüklerinin, polimerin şarj yoğunluğundan daha fazla öneme sahip olduğu belirlenmiştir. pH değişimlerinden en fazla, iyon aktivitesi en yüksek olan polimerin etkilendiği ve onu düşük iyon aktivitesine sahip zayıf anyonik ve iyonize olmayan nonyonik polimerin izlediği görülmüştür.

ABSTRACT

In this study, the effect of ionic groups of Polyacrylamides onto the settling behaviour of coal preparation plant tailings composed of coal and mineral matter such as kaolinite, illite, muscovite and quartz has been investigated. It is shown that the weak and medium anionic flocculants of high molecular weight were more effective especially at low polymer dosages. The turbidity tests showed that the weak anionic and nonionic flocculants produced rather clear suspensions particularly at low and high pHs. The results reveal that in the solid-liquid separation of multi component tailings by flocculation technique, polymer adsorption at solid surfaces are more influenced by changes in pH and electrical charges of the particulates rather than the charge density of polymer. It is observed that polymers with high ionic groups were affected more by changes in pH, followed by the nonionic polymers which have low degree of ionization.

1. GİRİŞ

Katı-sıvı ayırımı uygulamaları genelde problem arz eden süreçlerdir; zira süspansiyon içinde yer alan farklı boyut, şekil ve ağırlıktaki katı taneciklerin varlığı ve kolloidal davranışları, ortam ile ilgili değişkenler, kullanılan elektrolitler ve bütün bunların birbirleriyle olan etkileşimleri katı-sıvı ayırımı işlemlerinde belirleyici olmaktadır. Katı-sıvı ayırımı işlemlerinde temel amaç, mümkün olduğunca katı oranı düşük berrak su ve su oranı düşük katı elde etmektir.

Çökelmeyi hızlandırıcı yardımcı kimyasalların (polimerler) kullanıldığı flokülasyon tekniği, yüksek oranda ince boyutlu tane içeren kömür hazırlama tesisi atıklarının susuzlaştırılmasında en çok tercih edilen yöntemdir. Söz konusu atıkların bu yolla etkili ve verimli bir şekilde katı-sıvı ayırımına tabi tutulması, hem tesiste tekrar kullanılacak suyun kalitesi hem de katı oranı yüksek şlam eldesi açısından önem arz etmekte ve bunun bir sonucu olarak da tesisteki zenginleştirme ekipmanlarının ve atık barajının performansını artırmaktadır.

Tesiste mevcut olan tikiner tankında bu işlemin en verimli ve en ekonomik şekilde yapılması, yöntemle ilişkili bazı parametrelerin iyileştirilmesine bağlıdır. Sistemde etkin olan bu parametrelerin optimum değerleri laboratuvar düzeyinde sağlıklı bir biçimde belirlendiği takdirde, tesis ölçekli uygulamalarda da başarı olunacağı kesindir. Sistemin destabilizasyonunda, özellikle flokülant kullanılması durumunda, tesis atık suundaki katıların fiziksel, kimyasal ve elektrokinetik özelliklerinin çok iyi bilinmesi, başarının en büyük faktörü olarak kabul edilmektedir.

Çeşitli türde mineral maddeler içeren kömürlü atık suların flokülasyonu ve bu sulara yer alan katıların çökme davranışları ile ilişkili olarak gerek yurtiçi gerekse yurtdışında yapılmış çalışmalar mevcut olup, yurt içinde yapılanların sayısı oldukça sınırlıdır. Yozgat yöresi linyitlerinin efektif bir şekilde susuzlaştırması ile ilgili olarak ülkemizde yapılan bir çalışmada, flokülasyonda etkili olan parametreler ele alınmış ve optimum flokülant dozajı ve tipi belirlenmiştir (Cebeci, 1995). Yine buna benzer bir çalışmada, Ömerler (Tunçbilek) kömür hazırlama ve zenginleştirme tesisinden alınan atık su ile flokülasyon testleri yapılmış, çeşitli tipte kil mineralleri ihtiva eden atık numunelerinin zeta potansiyelleri ölçülmüş, optimum dozaj ve flokülant tipi belirlenerek tikiner tankı boyutlandırılmıştır (Malayoğlu ve diğ., 1998).

Bu çalışmada, kömür hazırlama tesisi atık suyunda bulunan inorganik ve organik safsızlıkların çökme davranışı üzerine poliakrilamidlerin iyon aktivitesinin etkisi incelenmiş, bulguların değerlendirilmesinde çökme hızı ve bulanıklık değerleri esas alınmıştır.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Malzeme

Tesis atık suyu, Garp Linyitleri İşletmesi (G.L.I) Tunçbilek Kömür Hazırlama Tesisi tikiner tankı girişinden alınmıştır.

Deneylerde kullanılan farklı molekül ağırlığı ve iyon aktivitesine sahip flokülantlar ve özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir. pH ayarlamalarında hidroklorik asit (HCl) ve kireç sütü $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılmıştır.

Çizelge 1. Poliakrilamid Flokülantlar ve Özellikleri (Praestol - und Mining Broschüre,; Ciba Specialty Chemicals Brochure,....)

KİMYASALIN ADI	ŞARJ TIPI	İYON AKTİVİTESİ	İYONİZ DERECESESİ	MOLEKÜL AĞIRLIĞI	ETKİN pH ARALIĞI	ÜRETİCİ FIRMA
			(%)	(g/mol)		
Praes(ol25)5	Anyonik	Zayıf	15	15-20 milyon	3-8	Stockhausen GmbH
Praestol 2540	Anyonik	Orta	40	15-20 milyon	6-13	Stockhausen GmbH
Magnafloc 351	Nonyonik	N/A	-	16 milyon	5-8	Ciba Specialty Chemicals

2.2 Yöntem

Flokülasyon deneyleri, aynı anda 4 beher ile çalışma imkanı sağlayan, hız ve zaman ayarlı Velp JLT4 marka Jar-Test cihazında gerçekleştirilmiştir. Testlerde, üzeri milimetrik olarak işaretlenmiş 800 ml'lik beherler kullanılmıştır.

Flokülasyon deneylerine geçilmeden önce her flokülant için %0,1'lik stok çözelti hazırlanmış, daha sonra bu stok çözülden değişik konsantrasyonlarda standart çözeltiler türetilmiştir.

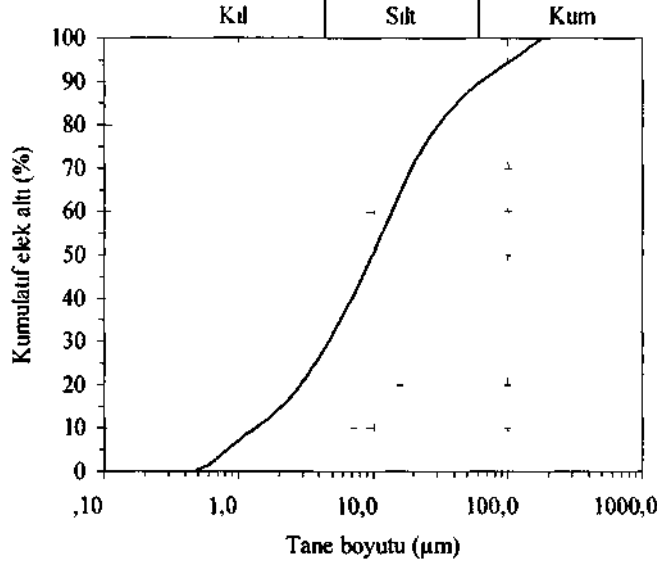
Flokülasyon testlerinde aşağıdaki prosedür izlenmiştir.

- Kömür hazırlama tesisinden getirilen ve katı oranı %5,85 olan 200 kg atık su, stok numuneden her defasında homojen dağılım gösteren numune alınmasını sağlamak amacıyla, karıştırma tankında 5 dakika süre ile karıştırıldı. Her deney öncesi gerçekleştirilen bu işlemde sonra, tankın vanası açılarak 800 ml'lik beherde flokülasyon deneyi için gerekli olan miktarda (500 ml) numune alınmıştır.
- Beher, jar-test cihazına yerleştirildikten sonra, 150 D/D hızda 2 dakika süreyle karıştırma işlemine tabi tutuldu. Bu işlemi müteakip süspansiyona uygun dozajda standart flokülant çözeltisi ilave edildi ve optimum bir karıştırma süresinden sonra karıştırma işlemine son verilerek milimetrik olarak işaretlenmiş beherin üzerinde iki sabit nokta referans alınmak suretiyle arayüzey yüksekliğinin zamana bağlı değişimi belirli zaman aralıklarında kaydedildi. Çökme hızı, arayüzey yüksekliğinin zamana bağlı olarak değişimini gösteren doğrunun eğiminden bulunmuştur (DİN 23007, 1985).
- Nihai flokülasyon işlemi müteakip 15 dakika beklendikten sonra, otomatik pipet ile yüzeyden yaklaşık 3 cm derinlikten yeterli miktarda alikot alınarak suyun bulanıklık değeri tespit edilmiştir.

3. BULGULARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

3.1 Karakterizasyon Testleri

Tamamı 0,18 mm altında yer alan tesis sulu atığının boyut analizi Malvern-Mastersizer 2000 cihazı ile yapılmış olup, boyut dağılımı eğrisi Şekil 1 'de verilmiştir.



Şekil 1. Kömür hazırlama tesisi atığının tane boyutu dağılımı.

Atığın boyut analizinden hareketle hesaplanan ortalama tane boyutu 11,93 µm, şlam boyutundaki (< 20 µm) malzeme oranı %71 ve Mastersizer cihazı ile tespit edilen tane yoğunluğu ise 2,71 g/cm³'dür.

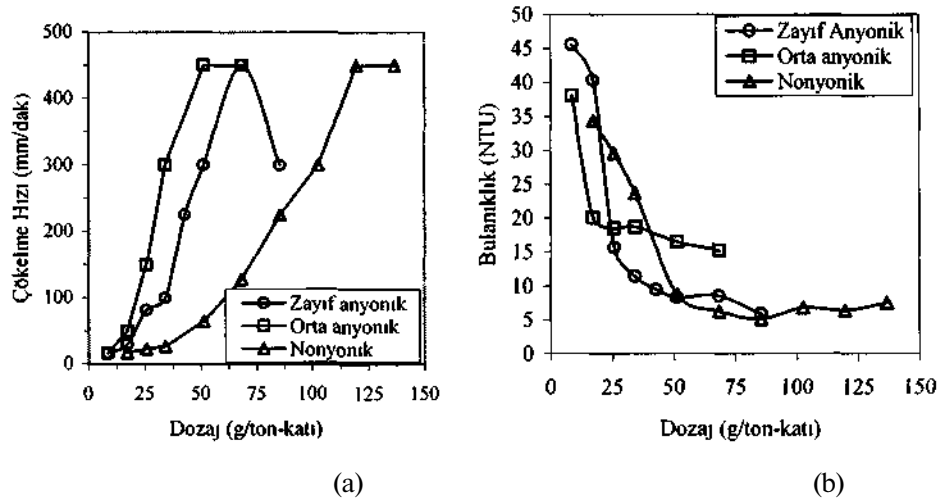
Atığın yüzey alanının tespitinde Rosin-Rammler-Sperling-Bennett (RRSB) yöntemi kullanılmış olup, hesaplanan özgül yüzey alanı "S_m" değeri, 0,5535 m²/g'dir.

Optik incelemeler atığın kömür ve mineral maddelerden oluştuğunu; kömüre eşlik eden kil ve kil dışı mineral maddeleri tespit amacıyla yapılan XRD ölçümleri ise, atığın mineralojik bileşiminde kaolinit, illit, muskovit ve kuvarsın da yer aldığını göstermiştir. Güngör ve Türkmenoğlu'nun (1993), Tunçbilek Beye köyü kömürleri ile ara tabakalı killerin mineralojik bileşimlerini tespit için yapmış oldukları analiz sonuçları, bu bulguları teyit etmektedir. Karbonat mineralleri içermeyen atığın kızdırma kaybı %30 olup, kömür içeriği yüksektir. Atığın kül, karbon ve kükürt içeriğinin tespiti için yapılan testler bu oranların sırasıyla %69.74, % 18.83 ve %0.69 olduğunu göstermiştir.

Zeta Meter 3.0 cihazı ile farklı pH'larda yapılan elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde atığın yüzey elektrik yükünün bütün pH değerlerinde negatif ve süspansiyonun denge pH'sında (pH 8,3) zeta potansiyel değerinin -25 mV civarında olduğu tespit edilmiştir.

3.2 Flokülasyon Testleri

Şekil 2, yüksek moleküler ağırlığa sahip her üç polimerin iyonizasyon derecesindeki yükselmeye bağlı olarak flokülasyon etkisinin arttığını göstermektedir. Performans kriteri olarak çökeltme hızı ve bulanıklık verileri birlikte değerlendirildiğinde 300 mm/dak çökeltme hızı için zayıf ve orta anyonik polimerler ile düşük konsantrasyonlarda çok iyi sonuçlar elde edilmiştir. Söz konusu çökeltme hızına ulaşmak için tüketilen polimer miktarları zayıf ve orta anyonik için sırasıyla 51,28 ve 34,19 g/ton-katı, nonyonik için ise 102,56 g/ton-katıdır (Şekil 2-a). Dozaja bağlı bulanıklık verileri incelendiğinde zayıf anyonik ve nonyonik flokülantların daha berrak süspansiyonlar verdiği görülmektedir. Doğal pH'da (pH 8,3) polimer konsantrasyonu artışına bağlı olarak, iyonize olan ve olmayan her üç polimerin de flokülasyon etkisinin yüksek konsantrasyonlarda azalması ve nihayet bir plato noktası oluşturması, anyon adsorpsiyonu ve buna bağlı net negatif yüzey elektrik yükünün artması ve bunun bir sonucu olarak elektrostatik itmenin fazlaşması (sterik engel) nedeniyledir. Polimerin iyonizasyon derecesi arttığında polimer zinciri daha düzgün ve gergin bir hal almakta ve bu durum taneler arasında köprü oluşumunu kolaylaştırmaktadır (Stutzman and Siffert, 1977). Zayıf ve orta iyonizasyon derecesine sahip her iki polimerin fonksiyonel grupları, partikül yüzeyine tutunma esnasında, dozaj artışına bağlı olarak yumaklaşıp bükülmekte ve köprü teşekkülü için gerekli olan gergin moleküler yapı bozularak flokül oluşumu için uygun olmayan bir yapı meydana gelmektedir.

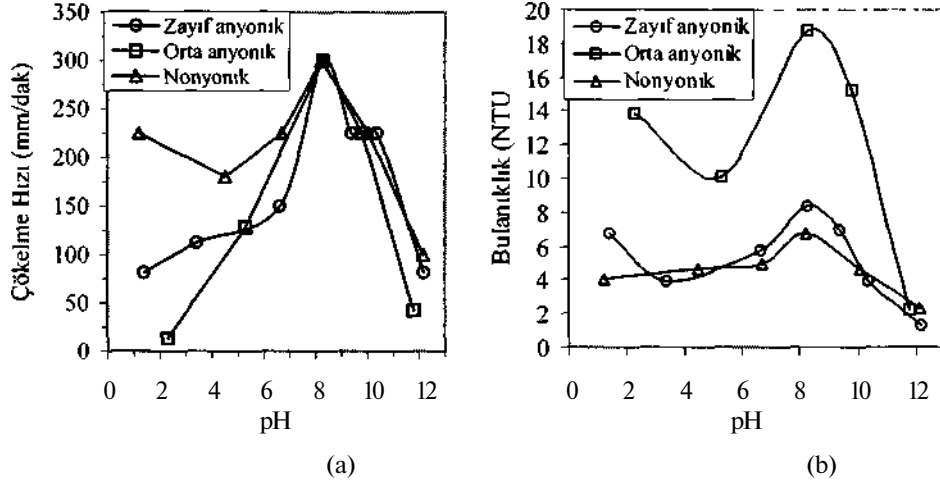


Şekil 2. Poliakrilamid tipinin ve miktarının (a) çökeltme hızı, (b) bulanıklığa etkisi (pH=8,3).

Şekil 3 a ve b, iyonik olmayan ve zayıf veya orta derecede iyonizasyon derecesine sahip poliakrilamidlerin doğal pH'da yüksek bir çökeltme hızı ve nispeten kötü bir bulanıklık sergilediğini, düşük ve yüksek pH değerlerinde çökeltme hızlarındaki önemli düşümlere rağmen bulanıklık değerlerinde önemli iyileşmeler elde edildiğini göstermektedir. Bu durum, kömür hazırlama tesisi atık suları gibi multi komponent sistemlerde partikül yüzeylerine polimer adsorpsiyonu için ortam pH'sının ve partiküllerin elektriksel yüklerinin, polimerin iyonizasyon derecesinden daha fazla öneme sahip olduğuna işaret

etmektedir. Nitekim pH değişimlerinden en fazla etkilenen polimerin; iyonizasyon derecesi en yüksek orta anyonik flokülant olduğu görülmektedir. Onu düşük iyonizasyon derecesine sahip zayıf anyonik ve iyonize olmayan nonyonik flokülantlar izlemektedir (Şekil 3a).

Yine doğal pH değerinde süspansiyonun yüksek türbidite vermesi, destabilizasyonun daha ziyade iri boyutlu taneler üzerinde etkili olduğunu, koloidal boyutlu tanelerin ise kısmen disperse olduğunu göstermektedir. Kuvvetli alkalın ortamlarda killer stabil süspansiyonlar oluşturduklarından, ortama polimerden önce Ca^{+2} ve Mg^{+2} gibi multivalent iyonlar ilave edildiğinde süspansiyon destabilize olmaktadır (Sworska vd., 2000). Nonyonik ve zayıf anyonik polimer pH 8'in üzerinde etkin olmadığından (Çizelge 1) ve doğal pH'nın üzerindeki ayarlamalar kireç sütü ile yapıldığından ortamdaki divalent katyonlar (Ca^{+2}) elektriksel çift tabakayı bastırmakta, özellikle koloidal boyutlu tanecikler arasındaki itme kuvvetleri hızla azalarak süspansiyonun kararlılığı bozulmaktadır. Bir başka ifade ile, nonyonik ve zayıf anyonik flokülant varlığında süspansiyona Ca^{+2} iyonları ilavesi koagülant etkisi yaparken, etkin pH aralığı 6-13 arasında değişen orta anyonik polimerin performansını düşürmektedir. Benzer durum ortamın asidik olması durumunda görülmektedir (Şekil 3b). Asidik süspansiyonlarda moleküllerindeki karboksil gruplarının ($-C=O$) sayısının azalması nedeniyle anyonik polimerlerin flok oluşturma yetenekleri azalmakta, söz konusu gruplarda meydana gelen yumaklaşma nedeniyle köprü oluşumu zayıflamaktadır.



Şekil 3. Ortam pH'sının (a) çökeltme hızı, (b) bulanıklığa etkisi.

4. SONUÇLAR

Tamamı 0,18 mm boyut grubu altında, ortalama tane boyutu 11,93 μm ve şlam boyutundaki tane oranı %71 olan kömür hazırlama tesisi atığının karakterizasyon testleri, atığın kömür, kaolinit, illit, muskovit ve kuvarstan ibaret olduğunu göstermiştir. Karbonat mineralleri içermeyen atığın kızdırma kaybı %30 olup, kömür içeriği yüksektir. Atığın kül, karbon ve kükürt oranları sırasıyla %69,74, %18,83 ve %0,69'dur. Farklı pH'larda yapılan elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde bütün pH

değerlerinde negatif yüzey elektrik yükü ve doğal pH'da (8,3) -25 mV'luk bir zeta-potansiyel değeri tespit edilmiştir.

Flokülasyon ve bulanıklık testleri, poliakrilamidlerin iyon aktivitesi artışına bağlı olarak özellikle düşük konsantrasyonlarda çökeltme hızında artış olduğunu, zayıf anyonik ve nonyonik polimerler ile daha berrak süspansiyonlar elde edildiğini göstermiştir. 300 mm/dak'lık optimum bir çökeltme hızı için tüketilen polimer miktarları; zayıf ve orta anyonik için sırasıyla 51,28 ve 34,19 g/ton-katı, nonyonik için ise 102,56 g/ton-katıdır. İyonizasyon derecesi ne olursa olsun her üç polimer de süspansiyon pH'sındaki değişimlerden etkilenmiş, doğal pH'da yüksek çökeltme hızı ve nispeten yüksek bulanıklık değerleri elde edilirken, düşük ve yüksek pH'larda tam tesli durum gözlenmiş, çökeltme hızlarındaki önemli düşümlere rağmen berrak süspansiyonlar elde edilmiştir. Bu durum, kömür hazırlama tesisi atık suları gibi multi komponent sistemlerde partikül yüzeylerine polimer adsorpsiyonu için ortam pH'sının ve partiküllerin elektriksel yüklerinin, polimerin iyonizasyon derecesinden daha fazla öneme sahip olduğuna işaret etmektedir.

Nonyonik ve zayıf anyonik polimer pH 8'in üzerinde etkin olmadığından ve doğal pH'nın üzerindeki ayarlamalar kireç sütü ile yapıldığından, Ca²⁺ gibi divalent katyonların, zayıf anyonik polimer varlığında koagülant etkisi gösterdiği, buna karşın orta anyonik polimerin (etkin pH aralığı 6-13) performansını düşürdüğü tespit edilmiştir. Benzer durum ortamın asidik olması durumunda da gözlemlenmiş, asidik süspansiyonlarda moleküllerindeki karboksil gruplarının (-C=O) sayısının azalması nedeniyle, anyonik polimerlerin flok oluşturma yetenekleri zayıflamıştır.

Sonuç olarak, orta anyonik flokülant kullanılması durumunda ortam pH'sının nötr veya hafif alkali olmasına dikkat edilmeli, berrak süspansiyonlar istendiğinde ise zayıf anyonik flokülantlar tercih edilmelidir.

5. KAYNAKLAR

- Cebeci, Y.** (1995) Linyit Kömürü Artıklarının Flokülasyonunda Bazı İşletme Parametrelerinin Etkisinin incelenmesi. Geosaund/Yerbilimle Dergisi, No. 27 pp. 181-189.
- Ciba Specialty Chemicals Brochure.** (...) Praestol- Flockungshilfsmittel, Stockhausen GmbH, Krefeld.
- DIN 23007.** (1985) *Deutsche Industrie Norm Flockungsmittel für Betriebswasser, DIN 23007*, Beuth-Vertrieb GmbH, Berlin.
- Güngör, P. ve Türkmenoğlu, A.** (1993) Tunçbilek-Domaniç (Kütahya) Havzasında Kömürlerle Ara Tabakalı Killerin Mineralojisi. *6 Ulusal Kıl Sempozyumu*, İstanbul, s. 95-109.

- Malayoğlu, U., Akar, A. and Seyrankaya, A.** (1998) Developing Sedimentation Criteria for Slimes of Ömerler Coal Washing Plant by Flocculation. *Innovations in Mineral and Coal Processing*, Ed. S. Atak, G. Önal and M.S. Çelik, pp. 195-200.
- Praestol - und - Mining Broschüre.** (...) Magnafloc flocculant, Bradford-West Yorkshire.
- Stutzman, Th. and Siffert B.** (1977) Contribution To The Adsorption Mechanism of Acetamide and Polyacrylamide on to Clays. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 25, pp. 392-406.
- Sworska, A., Laskowski, J.S. and Cymerman, G.** (2000) Flocculation of the Syncrude Fine tailings: Part II. Effect of Hydrodynamic Conditions. *International Mineral Processing*, Vol. 60, pp. 153-161.