

Flokülasyon yöntemi ile askıdaki ince dolomit tanelerinin çökeltilmesi *Settling of fine dolomite particles by flocculation method*

Selma Düzyol

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

Özet

Mineralojik bileşiminden dolayı karbonatlı kayalar grubuna giren dolomit minerali, başta demir-çelik ve inşaat endüstrileri olmak üzere çok farklı alanlarda kullanılmaktadır. Ülkemizde bol miktarda dolomit rezervleri bulunmakta olup işletme güçlüğüne olmaması ve açık işletme yöntemi ile kolaylıkla üretilebilmesi de dikkate alındığında ekonomik açıdan önemli hammaddelerden sayılmaktadır. Ancak endüstriye hazırlanması esnasında uygulanan boyut küçültme işlemleri sonucunda açığa çıkan bol miktardaki ince boyutlu malzemelerin, hammadde olarak değerlendirilmesinin mümkün olmadığı durumlarda atık olarak çevresel sorunlara yol açmaktadır. Bu çalışmanın amacı, ince boyuttaki atıkların yeniden endüstriye kazandırılması ile ekonomik bir katkı sağlayan ve aynı zamanda da çevre kirliliğinin önlenmesinde kullanılan bir yöntem olan flokülasyon ile şlam havuzlarında atık olarak atılan ince boyuttaki bu tanelerin çökelme özelliklerinin, çeşitli parametreler ışığında incelenmesidir. Optimum parametreler ile yapılan flokülasyon çalışmaları ile dolomit süspansiyonlarının bulanıklık değerleri A-150 ve N-100 için sırasıyla 1.44 ve 1.76 NTU olarak tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Dolomit, flokülasyon, bulanıklık, NTU

Abstract

Dolomite mineral specified in the carbonate rock group due to its mineralogical compound is widely used in a variety of sectors especially iron-steel and construction industries. There are considerable dolomite reserves located in Turkey and it is counted as one of important raw materials with no operating difficulty and easily produced by open pit mining method. However, during the preparation for industrial requirement, quite a few fine particles come into existence in consequence of the size reduction operations causing to environmental problems if not evaluated as raw material. The aim of present paper is to investigate the flocculation behaviour of the fine particles abandoned into the slime pond as waste under the light of various parameters using flocculation method which contributes both economically over again and environmental protection. The turbidity values of dolomite suspensions were determined for A-150 and N-100 as 1.44 and 1.76 NTU respectively at the optimum parameters.

Key words: Dolomite, flocculation, turbidity, NTU

1. Giriş

Dolomitin kimyasal bileşimi $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ olup Ca'un yerini kısmen veya tamamen Mg'un alması ile oluşmaktadır. Bileşimi açısından kireçtaşları ile ilişkili olan dolomit, yanarda ve düşeyde daima kireçtaşları ile geçiş göstermektedir. Dolomitin özgül ağırlığı bileşimine bağlı olarak $2,71 - 2,90 \text{ g/cm}^3$ arasında değişebilmekte iken sertliği ise Mohs cetveline göre 3,4 - 4 arasında değişmektedir [1]. Dünya'da ve Türkiye'de oldukça geniş bir yayılıma sahip olan dolomit, ülkemizde açık işletme yöntemi ile üretilmektedir. Amerika Birleşik Devletleri, 120 milyon ton civarında olan yıllık dünya dolomit üretiminin yarıya yakınına karşılık gelmektedir. Ayrıca İngiltere, Avusturya, Belçika, Japonya, Polonya, İspanya, Kanada, Brezilya, Almanya ve Avustralya ise yılda 1 milyon tonun üzerinde dolomit üreten ülkelerdir. Devlet Planlama Teşkilatı (DPT) 2007 yılı rakamlarına göre Türkiye 'de yıllık üretim yaklaşık olarak 950 bin ton olurken aynı zaman diliminde yıllık tüketim yaklaşık olarak 600 bin ton kadardır [2].

Dolomit, fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre yol inşaatlarında (karayolu, demiryolu) ve beton yapımında, içerdiği MgO'den dolayı ziraatta (gübre yapımında, toprak ıslahında), tuğla, çimento, sönmemiş kireç, cam, soda sanayinde kullanılmaktadır. Başta boya olmak üzere kimya sanayisinde de dolgu maddesi olarak kullanılan önemli bir hammaddedir. Ayrıca filtrasyon işlemleri, alkali ve ferrosilikon imali ve kimya sanayisinde beyazlatıcı olarak kullanılmaktadır [3,4]. Ülkemizdeki en önemli tüketim alanı, demir-çelik sanayisinde refrakter malzeme üretiminde ve cüruf yapıcı (flaks) olarak kullanılmasıdır. Flaks olarak kullanıldığında cüruf yapıcı özelliğinin yanı sıra başta kükürt olmak üzere istenmeyen safsızlıkların cürufa geçmesini sağlaması açısından da önemlidir. Kalsinasyon işlemi uygulanmamış dolomite ham dolomit adı verilmekte olup, ısıtma işlemi görmüş dolomite ise kalsine dolomit ($1100 \text{ }^\circ\text{C}$) ve sinter dolomit ($1850-1950 \text{ }^\circ\text{C}$) denilmektedir. İyi bir dolomitte MgO miktarı % 20 civarında olmaktadır. Ülkemizde bulunan dolomitler sanayide kullanılabilir nitelikte olup genellikle demir içerikleri düşüktür [5-8]. Dolomit refrakterlerin temiz çelik üretimi, ton çelik başına düşük tüketimi, fiyatının magnezit refrakterlere göre yaklaşık % 50 ucuz olması, pota ömrünün alumina refrakterlere göre uzun olması ve ısıtma iletkenliği diğer refrakterlerden düşük olduğu için enerji tasarrufu gibi olumlu özelliklerine karşın; hidrasyon, sürekli belli sıcaklıkta tutma zorunluluğu ve termal şoklara direncinin az olması gibi olumsuzlukları vardır [1,9,11].

Dolomit mineralinin endüstrinin ihtiyacına göre kullanıma hazırlanması amacıyla uygun boyuta getirilmesi, kırma ve öğütme işlemleri ile olmaktadır. Öğütme işlemleri kuru ve yağ olarak gerçekleştirilmektedir. Bu işlemler sırasında bol miktarda ince boyutta malzemenin ortaya çıkması kaçınılmaz olmaktadır. Dünya mineral kaynaklarının önemli bir kısmı cevher hazırlama işlemleri sırasında şlam olarak atılmaktadır [11,12]. İnce boyutta etkin olan flotasyon, flokülasyon ve yağ aglomerasyonu gibi yöntemler, bu şlamların yeniden ekonomiye kazandırılmasını mümkün kılmakla birlikte bu atıkların çevresel etkilerini de en aza indirmektedir. Flokülasyon, yüksek molekül ağırlıklı polimerler yardımıyla süspansiyonda askıda bulunan ve oldukça ince boyuttaki tanelerin bir araya getirildiği ve çökelmelerinin hızlandırıldığı bir yöntemdir [13].

Bu çalışmada, dolomit mineralinin cevher hazırlama işlemleri esnasında, kaçınılmaz olarak ortaya çıkan ve boyutunun çok ince olmasından dolayı kullanılmadan atık olarak stoklanmak zorunda kalınan malzemelere çözüm getirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda ince boyutta dolomit içeren süspansiyonların farklı tip flokülantlar ile çökeltme davranışları incelenmiştir.

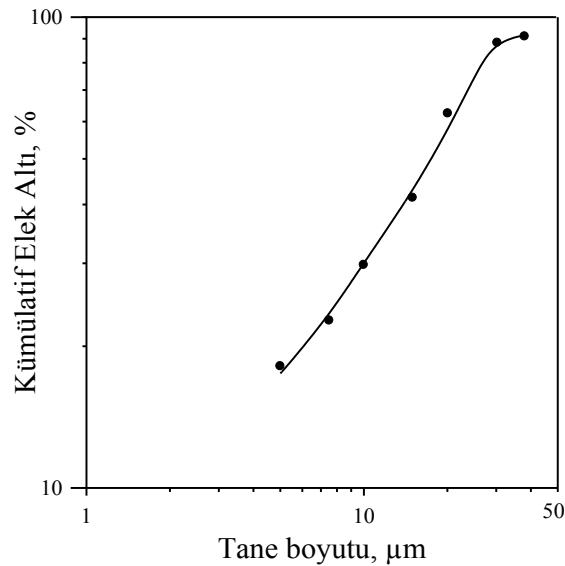
2. Malzeme ve Yöntem

2.1. Malzeme

Bu çalışmada, yüksek saflıktaki dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) numunesi Kalemaden A.Ş.'den sağlanmış olup yoğunluğu piknometre ile üç ölçümün ortalaması alınarak 2.87 g/cm^3 olarak bulunmuştur. Aynı numuneye ait kimyasal analiz sonuçları ise Tablo 1'de verilmiştir. Dolomit numunesinin flokülasyon deneylerine hazırlanması için ince boyutta öğütülmesi laboratuvar tipi seramik bilyeli değirmen ile gerçekleştirilmiştir. Numune kuru olarak $-38 \mu\text{m}$ tane boyutuna öğütülmüş ve tane boyut dağılımı Andreasen pipet yardımı ile belirlenerek Şekil 1'de verilmiştir. Tanelerin % 70'inin geçtiği elek açıklığı olan d_{70} değeri Şekil 1'den $22 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir [14].

Tablo 1. Dolomit numunesinin kimyasal analiz sonuçları

Kimyasal Bileşen	MgO	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2
%	19.04	29.38	1.39	0.14	4.40



Şekil 1. Dolomit numunesinin tane boyut dağılımı.

Deneysel flokülant olarak anyonik karakterde A-150 ve non-iyonik karakterde N-100 kullanılmıştır. Polimer çözeltileri % 0.1'lik (ağırlıkça) stok çözelti halinde hazırlanmış ve seyreltilerek kullanılmıştır. Kullanılan flokülantlar yüksek molekül ağırlığına sahip ($5-15 \cdot 10^6$ g/mol) olup Amerikan Cyanamid (Cytec) firmasından temin edilmiştir. Süspansiyonların pH ayarlaması hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) (Merck) ile yapılmış ve tüm deneysel çalışmalarda monodistile su kullanılmıştır. Bulanıklık (türbidite) ölçümleri, Velp TB1 marka türbidimetre ile gerçekleştirilmiş olup deneysel parametrelerde optimum değerler, en düşük bulanıklığın elde edildiği noktalar esas alınarak belirlenmiştir. Dolomit mineralinin yüzey yüklerinin belirlenmesi amacıyla Zeta potansiyeli ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Zeta potansiyeli ölçümleri için Brookhaven Zeta Plus marka bir zetametre (ölçüm aralığı -150+150 mV olup standart sapması 2 mV'tur) kullanılmıştır.

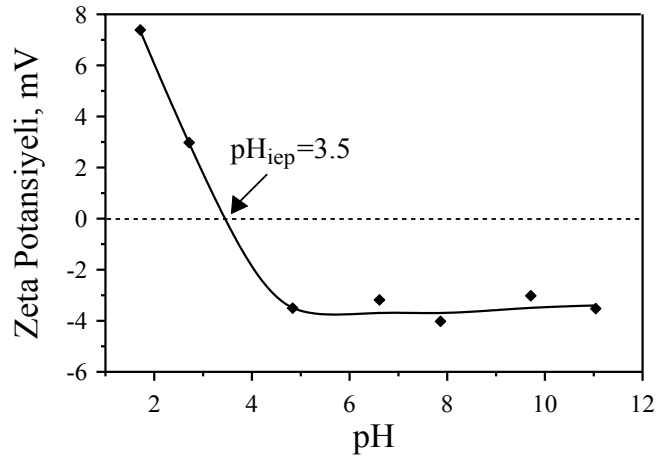
2.2. Yöntem

Flokülasyon deneyleri, içerisinde 4 adet bariyer bulunan 400 cm^3 hacmindeki cam beherde gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta 1 g katı ve 300 cm^3 monodistile su cam behere konulmuş ve malzemenin dispersiyonunun sağlanması için 1 dakika süreyle yüksek hızda karıştırılmıştır. Dispersiyon sağlandıktan sonra flokülant ilave edilerek belirli bir süre (flokülasyon süresi) karıştırmaya devam edilmiş ve sonrasında sistem durdurulmuştur. Flokların çökmesi için verilen 1 dakikalık bekleme süresi sonunda beherin üst kısmının yaklaşık orta noktasından belirli miktarda numune (supernatant) pipet yardımı ile bulanıklık ölçümü yapılmak üzere alınmıştır. Alınan bu supernatant numune üzerinde gerçekleştirilmiş en az üç adet ölçümün ortalaması, bulanıklık değeri olarak kaydedilmiştir.

3. Bulgular

3.1. pH'in dolomitin zeta potansiyeline etkisi

Zeta potansiyeli ölçümleri, flokülant yokken pH'a bağlı olarak yapılmış ve sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir. Dolomitin zeta potansiyeli ölçümleri neticesinde iep noktası (iso-electric point, şarjın sıfır noktası) yaklaşık olarak $\text{pH} = 3.5$ bulunmuştur. Şarjın sıfır noktasının altındaki pH değerlerinde dolomit yüzeyleri pozitif işaretli, üstündeki değerlerde ise negatif işaretlidir. Çözeltiye OH^- iyonları ilave edildiğinde dolomit yüzeylerinin elektrik yükü negatif, H^+ iyonları ilave edildiği zaman ise pozitif olmuştur. Literatürde H^+ ve OH^- iyonlarının dolomit için potansiyel tayin eden iyonlar olduğu belirtilmektedir [15,16]. Süspansiyonun doğal pH değeri 9.7 olarak ölçülmüş ve bu değerde dolomit yüzeylerinin elektriksel yükünün -3.5 mV olduğu tespit edilmiştir. Anyonik polimerler nötr ve alkali ortamda etkili olmaktadır. Non-iyonik polimerler ise pH değişiminden pek etkilenmezler. Bu nedenle diğer çalışmalar süspansiyonun doğal pH değerinde ($\text{pH} = 9.7$) yürütülmüştür.

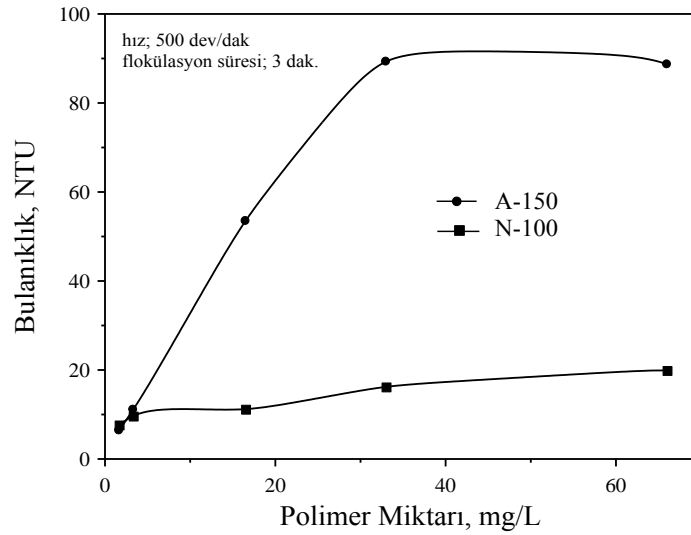


Şekil 2. pH'a bağlı olarak dolomitin zeta potansiyelinin değişimi

3.2. Flokülasyon deneyleri

3.2.1. Flokülant konsantrasyonunun bulanıklığa etkisi

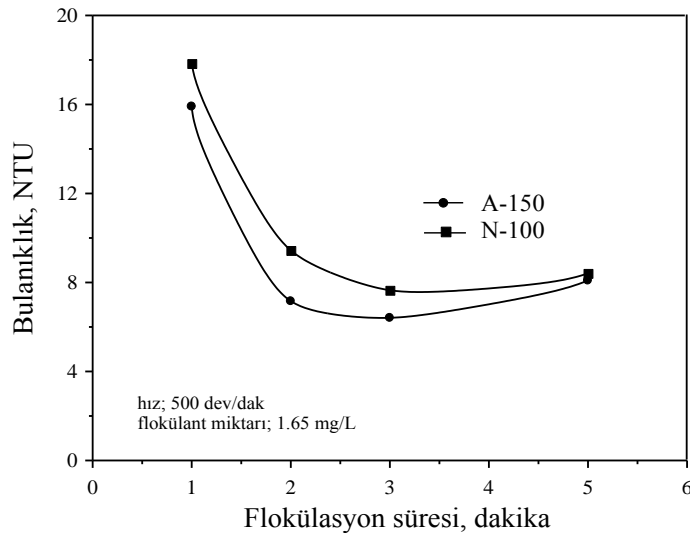
Flokülant konsantrasyonunun dolomitin bulanıklığına etkisini belirlemek için farklı konsantrasyonlarda flokülasyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneyler sonrasında alınan supernatant numuneler üzerinde bulanıklık ölçümleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 3'te sunulmuştur. Şekil 3'ten görüldüğü gibi, A-150 ve N-100'ün düşük konsantrasyon değerlerinde oldukça düşük olan süspansiyonun bulanıklık değeri, konsantrasyonun arttırılmasıyla hızla artmıştır. Bu artış N-100 ile kıyaslandığında A-150 için oldukça fazladır. Dolomitin A-150 ve N-100 ile flokülasyonunda optimum flokülant miktarı 1.65 mg/L ve bu konsantrasyon değerinde elde edilen bulanıklık değerleri ise A-150 ve N-100 için sırasıyla 6.41 ve 7.65 NTU olarak belirlenmiştir. Literatürde non-iyonik polimerlerin ve anyonik polimerlerin negatif yüklü mineral yüzeylerine adsorpsiyonunun hidrojen bağ ile olduğu belirtilmektedir [17]. Ancak mineral yüzeylerine aşırı miktarda polimer adsorpsiyonu neticesinde taneler arası meydana gelen itme kuvvetleri flokülasyonu engellemektedir. Bu durum sterik kuvvetlerin baskın olması ile açıklanmaktadır [18-20]. Optimum flokülant miktarın katının yüzey alanının yarısını kaplayacak kadar olduğu belirtilmektedir [17,21,22].



Şekil 3. Polimer miktarının dolomit süspansiyonunun bulanıklığına etkisi

3.2.2. Flokülasyon süresinin bulanıklığa etkisi

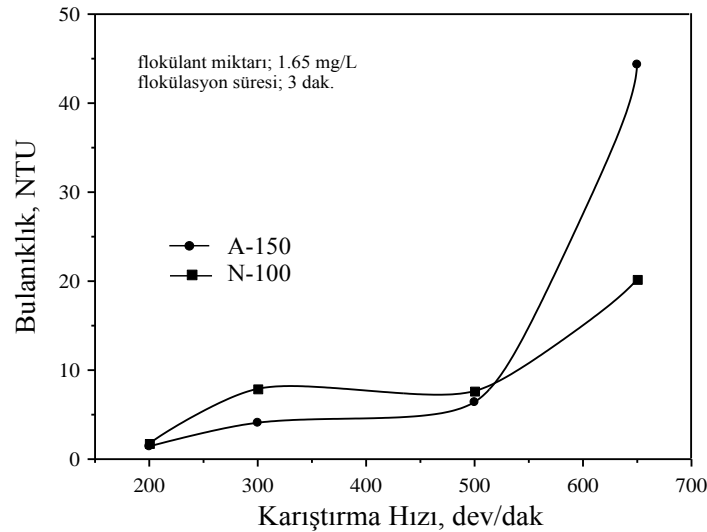
1.65 mg/L polimer konsantrasyonunda, flokülasyon süresinin flokülasyona etkisi araştırılmış ve ulaşılan sonuçlar Şekil 4'te verilmiştir. Düşük flokülasyon sürelerinde her iki polimer için de bulanıklık değerlerinin düşük olduğu görülmüştür. Flokülasyon süresinin artmasıyla polimerlerin tane yüzeyine adsorpsiyonunun artması neticesinde bulanıklığın da azaldığı tespit edilmiştir. Şekil 4'ten optimum flokülasyon süresinin her iki polimer için de 3 dakika olduğu belirlenmiştir. Bu sürede süspansiyonun bulanıklık değerleri A-150 ve N-100 polimerleri için sırasıyla 6.41 ve 7.65 NTU olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4. Flokülasyon süresinin dolomit süspansiyonunun bulanıklığına etkisi

3.2.3. Karıştırma hızının bulanıklığa etkisi

Dolomitin A-150 ve N-100'ün 1.65 mg/L konsantrasyonunda ve 3 dakikalık flokülasyon süresinde gerçekleştirilen flokülasyonuna, karıştırma hızının etkisi araştırılmış olup elde edilen bulanıklık değerleri Şekil 5'te sunulmuştur. Dolomit süspansiyonunun bulanıklık değerlerinin her iki polimer için de düşük karıştırma hızlarında özellikle 200 dev/dak'da oldukça başarılı sonuçlar verdiği görülmektedir. Şekil 5'ten, bu değerlerin A-150 için 1.44 NTU ve N-100 için 1.76 NTU olduğu görülmektedir. Ayrıca, Şekil 5'ten açıkça görüleceği üzere karıştırma hızının artmasıyla süspansiyonun bulanıklık değerleri hızla artmıştır. Yukarıda bahsedildiği gibi anyonik ve non-iyonik polimerlerin negatif mineral yüzeylerine adsorpsiyonunun hidrojen bağları ile gerçekleştiği ve bu bağların çok kuvvetli bağlar olmadığı dikkate alındığında, bu durumda yüksek karıştırma hızları neticesinde oluşan flokların yapısının bozulduğu ve yeniden parçalanarak süspansiyonun bulanıklığını arttırdığı söylenebilir.



Şekil 5. Karıştırma hızının dolomit süspansiyonunun bulanıklığına etkisi

Sonuçlar

Dolomit süspansiyonlarının iki farklı tipteki flokülantlar ile (A-150; anyonik ve N-100; non-iyonik) flokülasyonuna, flokülant konsantrasyonu, flokülasyon süresi ve karıştırma hızı gibi birtakım parametrelerin etkileri incelenmiştir. Flokülasyon işleminin başarısında bulanıklık ölçümleri dikkate alınmıştır. Deneylerde her iki polimer için optimum değerler; flokülant konsantrasyonu için 1.65 mg/L, flokülasyon süresi için 3 dakika ve karıştırma hızı için 200 dev/dak olduğu belirlenmiştir. Optimum değerler ile yapılan flokülasyon deneyleri neticesinde elde edilen süspansiyonun bulanıklık değerleri A-150 için 1.44 NTU ve N-100 için ise 1.76 NTU'dur. Seçilen uygun flokülantlar ile belirlenen parametreler ışığında ince taneli dolomit mineralinin oluşturduğu süspansiyonların flokülasyon yöntemi ile kısa bir sürede oldukça iyi susuzlandırma sağladığı böylece çevre açısından önemli katkılar sağlayabildiği görülmektedir.

Kaynaklar

- [1] Güney A. Türkiye Dolomite Envanteri İstanbul Maden İhracatçıları Birliği, İstanbul, 1999
- [2] DPT. Dokuzuncu Kalkınma Planı, Madencilik, ÖİK Raporu, Ankara, 2007;975-19-4168-8.
- [3] DPT. Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, ÖİK Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Toprak Sanayi Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, Ankara, 1995;163–179.
- [4] DPT. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu: Toprak Sanayii Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, Ankara, 2001;975-19-2838-9.
- [5] Duncan LR, McCracken WH. Magnesite and Magnesia, Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, (Donald D.Carr, Senior Editor), Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., Littleton, Colorado, 1994;643–654.
- [6] Carr DD, Rooney LF, Freas RC. Limestone and Dolomite, Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, (Donald D.Carr, Senior Editor), Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. Littleton, Colorado, 1994;605–629.
- [7] Garcis H. The Turkish Magnesite Industry, Industrial Minerals Supplement, March, 1998;31–33.
- [8] Kuşvart M. Industrial Minerals and Rocks, Elsevier Science Publishing Comp. Inc., New York, 1984
- [9] DPT. Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, ÖİK Raporu, Diğer Endüstri Mineralleri, Ankara, 1995; 2:143–169.
- [10] Güney A, Tarkan M. Karbonatlı Kayaçlar, Endüstriyel Mineraller El Kitabı İstanbul, 1999
- [11] Sresty GC, Somasundaran P. Selective Flocculation of Synthetic Mineral Mixtures Using Modified Polymers, International Journal of Mineral Processing, 1980;6:303–320.
- [12] Gebhardt JE, Fuerstenau DW. Flotation Behavior of Hematite Fines Flocculated with Polyacrylic Acid, Minerals and Metallurgical Processing, 1986;3:164–170.
- [13] Gregory J. Polymer Adsorption and Flocculation in Sheared Suspensions, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 1988;31: 231–253.
- [14] Duzyol S, Ozkan A. Correlation of Flocculation and Agglomeration of Dolomite with its Wettability, Separation Science and Technology, 2011;46:876–881.
- [15] Atalay MÜ. Surface Properties of Chromite and Concentration of Chromite Gravity Tailing, Doktora Tezi, ODTÜ, Ankara, 1986
- [16] Castellan WG. Physical Chemistry, University of Mayland, Addison-Wesley Publishing Comp. 1971

- [17] 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.
- [18] Gregory J. *Particles in Water: Properties and Process*, University College London, UK, 2005
- [19] Bratby J. *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment*, Published by IWA Publishing, London, 2006
- [20] Gregory J, Barany S. Adsorption and Flocculation by Polymers and Polymer Mixtures, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011;169:1–12.
- [21] 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
- [22] Hogg R. Flocculation and Dewatering, *Int. J. Miner. Process.* 2000;58:223–236.