

95908

TOZ KÖMÜRLERİN YAĞ AGLOMERASYONU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

TC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Dokuz Eylül Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Maden Mühendisliği Cevher Hazırlama Ana Bilim Dalı




Ece KILINÇ

Temmuz, 2000
İZMİR

Tez Sınav Sonuç Formu

Ece KILINÇ tarafından Yrd. Doç. Dr. Vedat ARSLAN yönetiminde “TOZ KÖMÜRLERİNİN YAĞ AGLOMERASYONU İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş olup, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Yrd. Doç. Dr. Vedat ARSLAN

(Yönetici)



Yrd. Doç. Dr. Hürriyet POLAT

(İkinci Yönetici)



Prof. Dr. Ali AKAR

(Jüri Üyesi)



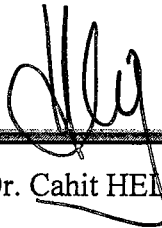
Prof. Dr. İlknur CÖCEN

(Jüri Üyesi)



Prof. Dr. Jale YANIK

(Jüri Üyesi)



Prof. Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince, yapmış olduğumuz bu çalışma ile bana hem mühendis hem de araştırmacı olmayı öğreten ve yeni ufuklar kazandıran Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Vedat ARSLAN'a ve Yrd. Doç. Dr. Hürriyet POLAT'a teşekkür ederim.

Ayrıca, yardımlarını ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme ve arkadaşlarıma da teşekkür ederim.



ÖZET

Bu çalışmada, aglomerasyon–flotasyon olarak tanımlanan teknikte, Tunçbilek yöresine ait toz linyit kömürü kullanılmıştır. Kömürün, su içinde yağ ile birlikte yüksek hızlarda muamelesinden ibaret olan bu tekniğin, özellikle yağ tipi ve miktarı olmak üzere; tane boyutu, katı oranı, solüsyonun pH'sı, karıştırma hızı ve süresi gibi diğer bazı parametrelerin de bir fonksiyonu olduğu araştırılmıştır. Buna göre, birbirinden çok farklı olmamak üzere en iyi sonuçlar %10 Decane ile, %10 katı oranında ve -100µm tane boyutunda, 2000 rpm'hızda 15 dakika süre ile karıştırma sonucunda elde edilmiştir. Tüm bu çalışmalar, ortamın doğal pH'ında yapılmıştır. Aynı zamanda, yağın aglomerasyon öncesi mekanik olarak emülsiye edilmesi, bu tekniğin etkinliğini önemli derecede artırmıştır. Aynı zamanda, ön aglomerasyon işleminin toz kömür flotasyonunu iyileştirdiği gözlenmiştir.

Ayrıca, anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerle birlikte PEO/PPO tipi triblok co-polymerler de aglomerasyon–flotasyon tekniğini geliştirmede kullanılmıştır. Bu maddelerin kömür yüzeyine olan etkisi, hava-su-kömür sisteminde kontak açısı ölçüm çalışmaları ile araştırılmıştır. Ayrıca; bu maddelerin, kömürün yüzeyine bir yağ damlasının (veya hava kabarcığının) yapışma olasılığını ve derecesini nasıl etkilediği de bu sistemin serbest enerjisinin değişimine bakılarak incelenmiştir. Bu hesapların ve aglomerasyon–flotasyon çalışmalarının sonuçlarına bakılarak, yüzey aktif madde kullanımının bu tekniğin etkinliğini önemli ölçüde artırdığı gözlenmiştir. Ancak, bu etkinin yüzey aktif maddelerinin kömürün yağ damlasına olan ilgisini artırmasından çok, yağ damlalarını emülsiye ederek, sistemde taneler ile damlaların çarpışma olasılığını artırarak olduğu bu çalışmada gösterilmiştir.

ABSTRACT

In this study, in this method which is called agglomeration–flotation, lignite coal from Tunçbilek area was used as a coal sample. It was found that this technique, which is the treatment of fine coal particles in the water in the presence of oil by application of high shear, was a function of especially oil type and amount and the other factors such as particle size, solid percent, pH of the solution, stirring speed and time. Based on these studies, the best results were obtained with %10 Decane at 10% solids and particle size of $-100\ \mu\text{m}$ by stirring for 15 minutes at 2000 rpm. All the studies were done at natural pH values. Emulsification of oil prior to agglomeration step also increased the efficiency of these technique considerably. At the same time, in this study, the application of pre-agglomeration was observed to improve flotation of fine coal.

In addition, PEO/PPO type triblock co-polymers and the other ionic (anionic and cationic) surface active materials were used to improve the efficiency of the agglomeration–flotation technique. The effect of these materials on coal surface was investigated by measuring contact angle in air / water / coal system. In addition, the influence of these surface active materials on the possibility and the degree of the adhesion of an oil droplet (or an air bubble) on coal surface was studied by examining the change of free energy of the system. Based on both the free energy calculations and the agglomeration-flotation studies the effect of surfactant on efficiency of these method was observed to be significant. However, this influence was proposed to be due to emulsification effect of these materials to increase the collision probability of coal particles and oil droplets in the system rather than their effect on the attraction of an oil droplet on coal surface.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	III
ÖZET	IV
ABSTRACT.....	V
İÇİNDEKİLER	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX

BÖLÜM I

GENEL BİLGİLER

1. Genel Bilgiler.....	3
1.1. Toz Kömürlerin Zenginleştirme Yöntemleri	4

BÖLÜM II

YAĞ AGLOMERASYONU MEKANİZMASI

2.1. Sistem İçerisinde Dağılmış Ortamlar.....	11
2.1.1. Kömür Taneleri	11
2.1.2. Yağ Taneleri.....	15
2.2. Alt Prosesler.....	16
2.3. Yüzey Aktif Maddelerin Aglomerasyon Mekanizmasına Etkisi	21
2.3.1. Yüzey Aktif Maddelerin Kömür-Su Arayüzeyine Adsorbsiyonu.....	21
2.3.2. Yağ/Su Arayüzeyine Yüzey Aktif Maddelerin Adsorbsiyonu	23

BÖLÜM III

MALZEME ve YÖNTEM

3.1. Malzeme.....	25
3.1.1. Kömürün Özellikleri	25
3.1.2. Yağlar	26
3.1.3. Yüzey Aktif Maddeler	26
3.2. Yöntem.....	29
3.2.1. Numune Hazırlama İşlemleri	29
3.2.2. Öğütme Analizleri.....	29
3.2.3. Yağ Aglomerasyonu Testleri	31
3.2.4. Flotasyon Testleri.....	34
3.2.5. Yüzey Gerilimi Ölçümleri	34
3.2.6. Kontak Açısı Ölçümleri	35

BÖLÜM IV

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Aglomerasyon-Flotasyon Çalışmaları	36
4.1.1. Yağ Tipinin Etkisi	37
4.1.2. Karıştırma Hızının Etkisi	39
4.1.3. Karıştırma Süresinin Etkisi	40
4.1.4. Yağ Miktarının Etkisi	41
4.1.5. Katı Oranının Etkisi	43
4.1.6. Ortam pH'sının Etkisi	44
4.1.7. Tane Boyutunun Etkisi	46
4.2. Yüzey Aktif Maddelerin Varlığında Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemi	47
4.2.1. PPO/PEO Tipi Triblock Co-Polimerlerin Etkisi	49
4.2.1.1. Pluronic L-64 ve Pluronic 10R-8'in ortama ilave şeklinin etkisi	51
4.2.1.2. Pluronic L-64'un değişik konsantrasyonlardaki etkisi	53
4.2.1.3. Sabit (Dodecane - Pluronic L-64) oranının etkisi	54
4.2.1.4. Flotasyon ve Aglomerasyon-Flotasyon Sonuçlarının Karşılaştırılması	55
4.2.2. İyonik Tip Yüzey Aktif Maddelerin Etkisi	56
4.2.3. Sadece Dodecane varlığında farklı karıştırma hızlarının etkisi	58
4.3. Yüzey Aktif Maddelerin Aglomerasyon-Flotasyon Mekanizmasına Etkisinin Araştırılması	60
4.3.1. Yüzey Gerilimi Ölçümleri	60
4.3.2. Kontak Açısı Ölçümleri	65
4.3.2.1. Yüzey Aktif Maddelerin Yokluğunda Kontak Açısı Testi	65
4.3.2.1.1. Noniyonik tip yüzey aktif maddelerin etkisi	66
4.3.2.1.2. İyonik Tip Yüzey Aktif Reaktiflerin Etkisi	78
4.4.3. Yüzey Aktif Reaktiflerin Yağın Kömür Yüzeyine Yapışma Serbest Enerjisine Etkisi	81

BÖLÜM V

SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	85
KAYNAKLAR	89

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Yeni Geliştirilen Kömür Zenginleştirme Yöntemlerinden Bazıları	6
Çizelge 2.1. Kömürleşme Derecesinin Bir Fonksiyonu Olarak Bazı Kömürlerin Genel Özellikleri.....	12
Çizelge 3. 1. Tunçbilek Linyit Kömürünün Analiz Sonuçları.....	25
Çizelge 3.2. Bu Çalışmada Kullanılan Yağların Tipleri ve Özellikleri	26
Çizelge 3.3. Bu Çalışmada Kullanılan Noniyonik Yapılı PPO/PEO Tipi Triblock Co-Polimerlerin Özellikleri.....	26
Çizelge 3.4. Bu Çalışmada Kullanılan Diğer Noniyonik Yapılı Yüzey Aktif Reaktiflerin Özellikleri	27
Çizelge 3.5. Bu Çalışmada Kullanılan İyonik Yapılı Anyonik ve Katyonik Karakterli Yüzey Aktif Maddelerin Özellikleri.....	27
Çizelge 4.1. Yüzey aktif reaktiflerin Yağın Kömür Yüzeyine Yapışma serbest enerjisine (ΔG) etkisi	82

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Yağ-Kömür Tanesi Veya Hava-Kömür Tanesi Yapışma Mekanizması	19
Şekil 2.2. Yağ Miktarının bir fonksiyonu olarak aglomerat boyutu ve yapısı.....	20
Şekil 2.3. Aglomerasyon Mekanizmasında Yüzey Aktif Maddelerin Rolü	22
Şekil 2.4. Çeşitli Kömürleşme Dereceleri İçin Genel Olarak Zeta Potansiyeli - pH Diyagramı.....	23
Şekil 3.1. PEO / PPO / PPO Tipi Triblock Co-Polimerler	28
Şekil 3.2. PPO / PEO / PPO Tipi Triblock Co-Polimerler	28
Şekil 3.3. Ethoxylated nonly Phenol (Triton N-101).....	29
Şekil 3.4. Sodyum Dioctyl Sulfosuccinate (Aerosol – OT).....	29
Şekil 3.5. 8 Dakika Öğütme Süresi.....	30
Şekil 3.6. 10 Dakika Öğütme Süresi.....	30
Şekil 3.7. 12 Dakika Öğütme Süresi.....	30
Şekil 3.8. 16 Dakika Öğütme Süresi.....	30
Şekil 3.9. Öğütme Süresine Bağlı Kümülatif Elekalıtı Eğrisi (– 100 µ).....	31
Şekil 3.10. Karıştırma Kabının ve Karıştırıcının Özellikleri	32
Şekil 3.11. Aglomerasyon Öncesi (Tüvenan).....	33
Şekil 3.12. Aglomerasyon Sonrası.....	33
Şekil 4.1. Aglomerasyon-Flotasyon İle Klasik Flotasyon Yönteminin Kıyaslanması.....	36
Şekil 4.2. Yağ Tipinin Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi	38
Şekil 4.3. Karıştırma Hızının Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi	39
Şekil 4.4. Karıştırma Süresinin Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi	41
Şekil 4.5. Yağ Miktarının Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi.....	42
Şekil 4.6. Katı Oranının Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi	43
Şekil 4.7. Ortam pH'sının Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi	45
Şekil 4.8. Tane Boyutunun Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi.....	47
Şekil 4.9. %10 Dodecane ve Beraberinde Verilen Yüzey Aktif Maddenin Veriliş Şeklinin Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi	49

Şekil 4.10. PPO/PEO tipi Block Co-Polimerlerin Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi	50
Şekil 4.11. Pluronic L-64'un Ortama İlave Şeklinine Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi	51
Şekil 4. 12. Pluronic 10R8'in Ortama İlave Şeklinin Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi	52
Şekil 4.13. Pluronic L-64'un Değişik Konsantrasyonlarının Aglomerasyon- Flotasyon Yöntemine Etkisi.....	53
Şekil 4.14. Sabit (Dodecane- Pluronic L-64) Oranının Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi	54
Şekil 4.15. Flotasyon ve Aglomerasyon-Flotasyon Sonuçlarının Karşılaştırılması	56
Şekil 4.16. İyonik Yapılı Yüzey Aktif Maddenin İlave Ediliş Şeklinin Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi.....	57
Şekil 4.17. Anyonik Yapılı Yüzey Aktif Maddenin İlave Şeklinin Aglomerasyon- Flotasyon Yöntemine Etkisi.....	58
Şekil 4.18. Aglomerasyon Aşamasında Sadece Emülsiyeye Dodecane Varlığında Farklı Karıştırma Hızlarının Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi.....	59
Şekil 4. 19. PEO/PPO/PEO Grubu Yüzey Aktif Maddelerin Yüzey Gerilimi Ölçümleri	61
Şekil 4.20. PPO/PEO/PPO Grubu Yüzey Aktif Maddelerin Yüzey Gerilimi Ölçümleri	61
Şekil 4.21. Triton Grubu Yüzey Aktif Maddelerin Yüzey Gerilimi Ölçümleri	62
Şekil 4.22. POE Grubu Yüzey Aktif Maddelerin Yüzey Gerilimi Ölçümleri	63
Şekil 4. 23. İyonik Özellikteki Yüzey Aktif Maddelerin Yüzey Gerilim Ölçümleri.	64
Şekil 4. 24. Yüzey Aktif Maddelerin Yokluğunda Kontak Açısı Testi	65
Şekil 4. 25. Pluronic Serisinin Yüzey Aktif Reaktiflerin Değişik Konsantrasyonlarındaki Ortalama Kontak Açısı Ölçümleri Sonuçlarının Etkisi.....	66
Şekil 4. 26. Pluronic P-104'ün Değişik Konsantrasyonlarındaki Kontak Açısı Ölçümlerinin Sıklık Derecesi Sonuçlarının Etkisi.....	67

Şekil 4.27. Pluronik L-64'ün Değişik Konsantrasyonlarındaki Kontak Açısı Ölçümlerinin Sıklık Derecesi Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi	68
Şekil 4.28. Pluronik 10r8'in Değişik Konsantrasyonlarındaki Kontak Açısı Ölçümlerinin Sıklık Derecesi Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi	69
Şekil 4.29. Triton Serisinin Değişik Konsantrasyonlarındaki Ortalama Kontak Açısı Ölçümleri Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi	70
Şekil 4.30. Triton N-101'in Değişik Konsantrasyonlarındaki Kontak Açısı Ölçümlerinin Sıklık Derecesi Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi	70
Şekil 4.31. Triton X-114'ün Değişik Konsantrasyonlarındaki Kontak Açısı Ölçümlerinin Sıklık Derecesi Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi	71
Şekil 4.32. Triton X-405'in Değişik Konsantrasyonlarındaki Kontak Açısı Ölçümlerinin Sıklık Derecesi Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi	72
Şekil 4.33. POE Serisi Yüzey Aktif Reaktiflerin Değişik Konsantrasyonlarındaki Ortalama Kontak Açısı Ölçümleri Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi	73
Şekil 4.34. POE 10 Lauryl Eter'in Değişik Konsantrasyonlarındaki Kontak Açısı Ölçümlerinin Sıklık Derecesi Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi	74
Şekil 4.35. POE 10 Tridecyl Eter'in Değişik Konsantrasyonlarındaki Kontak Açısı Ölçümlerinin Sıklık Derecesi Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi	75
Şekil 4.36. POE 20 Stearyl Eter'in Değişik Konsantrasyonlarındaki Kontak Açısı Ölçümlerinin Sıklık Derecesi Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi	76
Şekil 4.37. POE 100 Stearyl Eter'in Değişik Konsantrasyonlarındaki Kontak Açısı Ölçümlerinin Sıklık Derecesi Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi	77
Şekil 4.38. İyonik Yapılı Yüzey Aktif Reaktiflerin Değişik Konsantrasyonlarındaki Ortalama Kontak Açısı Ölçümleri Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi	78
Şekil 4.39. Hexadecyltrimethylammonium Chloride'in (Katyonik) Değişik Konsantrasyonlarındaki Kontak Açısı Ölçümlerinin Sıklık Derecesi Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi	79
Şekil 4.40. Dioctylsulfosuccinate'in (Anyonik) Değişik Konsantrasyonlarındaki Kontak Açısı Ölçümlerinin Sıklık Derecesi Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi.....	80

GİRİŞ

Kömür, enerji sektörünün en önemli hammaddesidir. Türkiye, geniş kömür rezervlerine sahip olmasına karşın bu rezervlerin çoğunluğu, düşük kaliteli, yüksek kül, nem ve kükürt içeriğine sahiptir. Çevre ile ilgili artan endişeler ve gelişmekte olan yeni enerji üretim teknolojilerinin talepleri, kömürün daha temiz hale getirilmesini zorunlu hale getirmektedir.

Ancak günümüzde, -0.5mm tane boyutunun altı olarak nitelendirilen ve değerlendirilemeyen toz kömürler, stoklanmakta ve ekonomiye kazandırılmayan atıl bir yatırım olarak kalmaktadır. Son yıllarda ki araştırmalar, toz kömür zenginleştirilme yöntemleri üzerine yoğunlaşmıştır. Bu yöntemlerden bir tanesi de yağ aglomerasyonu yöntemidir. Yağ aglomerasyonu yöntemi, yağ tarafından kömür tanelerinin ıslatılması ve yüksek karıştırma hızlarında birbirlerine bağlanarak daha iri taneler haline getirilmesi yöntemidir. Yöntem, genel olarak -75μ tane boyutu altında ki toz kömürlere selektif olarak uygulanabilmektedir.

Yağ aglomerasyonu yöntemiyle, düşük kül oranlarında yüksek kazanma verimleri elde edilebilmektedir. Ayrıca, elde edilen temiz kömürün nem oranı düşük, ısı değeri yüksek olmaktadır. Ancak, yöntemde kullanılan yağ miktarı, özellikle düşük kaliteli veya okside olmuş kömürlerde oldukça fazladır. Artan yağ sarfiyatı, kullanılan hidrokarbon tipi yağların maliyetlerinden dolayı yöntemin maliyetini artırmaktadır.

Bu çalışmada, Tunçbilek toz linyit kömürünün yağ aglomerasyonu yöntemi ile zenginleştirilebilirliği araştırılmıştır. Ancak, yağ aglomerasyonu yöntemiyle elde edilen aglomeratlar mikroskopla incelenmiş, yeterli sağlamlığa sahip olmayan mikroaglomeratlar olduğu tespit edilmiştir. Bundan dolayı, aglomeratların ayrımı fiziksel yolla değil flotasyon yoluyla yapılabilmektedir. Bu nedenle, çalışmada kullanılan yöntem, aglomerasyon-flotasyon olarak tanımlanmıştır. Bu çalışmada ilk olarak; yağ tipi, yağ miktarı, karıştırma hızı, karıştırma süresi, katı oranı, tane iriliği ve ortam pH gibi parametrelerin yöntem etkileri ardından yüzey aktif maddelerin kömür-yağ-su sistemine etkileri araştırılmıştır. Bunun yanısıra, yüzey aktif

maddelerin değişik konsantrasyonlarında sistemi ne şekilde ve ne ölçüde etkilediğini tespit etmek amacıyla, yüzey gerilimi ve kontak açısı testleri yapılmış ve bu konsantrasyonlarda sistemin serbest enerjileri hesaplanmıştır.

Yapılmış olan bu çalışma sonucunda, kazanma verimi ve konsantre kül oranı açısından elde edilen ürünlerde başarı sağlanmıştır. Ancak çalışmaların devamında, kimyasal özellik açısından bu çalışmada tespit edilen, niteliklere uygun endüstriyel yağların ve yöntemin maliyetini düşürücü en etkin yüzey aktif maddelerin araştırılması veya ortamda kullanılan yağın aglomeratlardan geri kazanımı gibi konular üzerinde çalışılması önerilmektedir.



BÖLÜM I

GENEL BİLGİLER

1. Genel Bilgiler

Türkiye, linyit açısından geniş rezervlere sahip bir ülkedir. Düşük değerli, rutubet ve kül içeriği yüksek ve ısı değeri düşük linyitlerden, yüksek değerli linyitlere kadar çok çeşitli linyit kömürü bulunmaktadır. Ancak düşük değerli linyitlerin toplam rezerv içindeki payı oldukça fazladır. Türkiye’de üretilen linyit kömürlerinin büyük kısmı elektrik enerjisi üretiminde, yakıt, konut ısınması ve bir kısmı da sanayide (Azot ve Gübre sanayii, Çimento ve Şeker fabrikaları gibi) hammadde olarak kullanılmaktadır.

Kömür, dünya enerji gereksiniminin karşılanmasında en önemli rolü oynayan hammadde olmasının yanı sıra enerji sektörünün kömüre olan ihtiyacının da her geçen gün arttığı bilinmektedir. Bu talebi karşılamak amacıyla, mevcut kaynakların en uygun şekilde değerlendirilmesi, üretim teknolojilerinin geliştirilmesini ve dolayısıyla üretimde mekanize yöntemlerin tercih edilmesini gerekli kılmıştır. Ancak üretim teknolojisindeki gelişen mekanizasyon bir takım dezavantajları da beraberinde getirmiştir. Madencilik maliyetlerinin artmasıyla birlikte, üretilen kömürün boyutu küçülerek, oluşan toz kömür miktarı da artmıştır. -0.5 mm tane boyutunun altında olan, genellikle üretim, depolama gibi işlemler esnasında oluşan ve kömür hazırlama işlemleri sonucu artık olarak nitelendirilip, değerlendirilemeyen kısım toz kömür olarak tanımlanmaktadır. Günümüzde, değerlendirilemeyip stoklanan bu kısmın miktarı istatistiksel olarak bilinmemekle birlikte, üretim miktarına göre oldukça fazla olduğu tahmin edilmektedir. Geçmiş yıllarda, oluşan bu ince kısmın atılıyor olması ekonomik olmasına rağmen, günümüzde artan madencilik maliyetleriyle birlikte bu kısmın kazanılması, hem ekonomik olarak hem de çevresel olarak değerlendirilmesi zorunlu hale gelmiştir.

1.1. Toz Kömürlerin Zenginleştirme Yöntemleri

Günümüzde; iri ve ince kömürlerin kazanılmasına yönelik, kömür içindeki organik ve inorganik maddelerin gravimetrik özelliklerinin farklılıklarından yararlanılarak bir takım yöntemler (jig, ağır ortam, sallantılı masa, siklonlar vs.) endüstriyel olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntemler, +300 µm boyutundaki kömürlere kadar düşük maliyet ve yüksek kapasitede uygulanabilmektedir. Ancak, kömür boyutunun incilmesi ile kazanımdaki seçimlilik ortadan kalkarak, ayırma veriminin düşmesine neden olmaktadır. Özellikle, yoğunluğa göre ayırım yapan aygıtlarda ince boyutlarda kazanım verimi düşmekte, -0.5 mm boyutunun altında ise kazanım çok güçleşmekte, hatta linyitlerde bu boyut üzerinde, özellikle küçük tesislerde hiç durulmamaktadır.

Toz kömürlerin zenginleştirilmesinde kullanılan bir diğer yöntem ise, flotasyon yöntemidir. -300 µm altı boyutundaki ince kömürlere uygulanabilen yöntem, kömürün organik ve inorganik bileşenlerinin yüzey özelliği farklılıklarından faydalanılarak yapılır. Ancak, bu yöntemin bir takım dezavantajları mevcuttur. Genel olarak, tane boyutunun azalması yöntemin selektivitesini azaltmaktadır. Bu, özellikle düşük kaliteli kömürler için söz konusudur. Bu tür, yüzeylerinde oksijenli fonksiyonel grupları içeren nispeten daha genç kömürler oldukça hidrofilik yapıya sahiptirler. Kollektör miktarının artırılmasıyla dahi, oldukça zor yüzebilmektedirler veya hiç yüzememektedirler. Orta kaliteli kömürleri ise yüzdürmek oldukça zordur. Bu tür kömürlerin flotasyon dereceleri düşük, bundan dolayı flotasyon süreleri oldukça uzundur. Bu nedenle, yüksek verimle temiz kömür kazanımları zordur ve selektif değildir. Yüksek kaliteli kömürler ise, yüksek hidrofobik özelliklerinden dolayı oldukça kolay yüzerler. Ancak bu durum, flotasyonda aglomerasyona ve böylece de aglomeratlar içinde, mineral maddelerin hapsolmesine neden olurlar. Bu nedenle selektivite düşebilir.

Ancak, günümüzde tüm bu yöntemlerin dezavantajlarını ortadan kaldıran, yüksek kül ve kükürt oranına sahip olan toz kömürlerin daha temiz bir şekilde kazanılmasını hedefleyen, yeni metodlar geliştirilmektedir. Bu metodlar ile +45 µ boyutuna kadar

toz kömürlerin, gravimetrik yöntemlerle kazanılması söz konusudur. Ancak, bu yöntemlerin yüksek verimle çalışabilmesi, kömürün organik ve inorganik içerikleri arasında bariz bir yoğunluk farkının olmasına bağlıdır. Ayrıca, yeni flotasyon ve boyut büyütme yöntemleri geliştirilmiş ve toz kömürlerin yüzey özelliklerinden yararlanılarak daha temiz kömür elde edilmesi sağlanmıştır. Ancak, bahsi geçen tüm yöntemler henüz araştırma aşamasındadır. Bu yöntemlerin ayrıntıları ise Çizelge 1.1'de verilmiştir. (Kemal, M., Arslan V.; 2000)

Yeni gelişen yöntemler arasında yer alan yağ aglomerasyonu yöntemi, kömür içinde mevcut bulunan organik ve inorganik kısmın yüzey özellikleri farklılığından yararlanılarak yapılan bir zenginleştirme yöntemidir. Bu yöntem, toz kömürlerin (-75 μ) kazanımında diğer yöntemlere karşı bir alternatif oluşturmaktadır. Toz kömürlerin aglomerasyonunda, taneler hidrokarbon tipi bir yağla yüksek devirlerde karıştırılarak, kömür içindeki organik yapıları kısmı, karıştırılmanın etkisi ile zerrecikler haline gelen yağ damlaları sayesinde toplanarak aglomere olurlar. Son yıllarda yağın su içerisinde emilsiye edilerek sisteme verilmesi ve polimer tipi yüzey aktif maddelerin kullanımı yöntemin başarısını daha da artırmıştır. (Lin, Y., Liu, H., 1996; Gürses A., Doymuş, K., Bayrakçeken, S.; 1997) Oluşan aglomeratlar, su ile ıslanabilen özellikteki pirit ve killi minerallerden, eleme veya flotasyon yöntemleri ile kolayca ayrılabilirler. Ancak, yağ aglomerasyonu yönteminde, yağ sarfiyatının fazla olması yöntemin en büyük dezavantajıdır. Yağın geri kazanılabilir olması, yöntemi oldukça ekonomik hale getirecektir.

Yapılmış olan tüm çalışmalar, yağ aglomerasyonu yönteminin özellikle yüksek kaliteli kömürler üzerinde oldukça etkili olduğunu, daha selektif bir ayırım yapılabilirliğini göstermiştir. Yüksek kazanma verimlerinde, daha düşük küllü ve daha sağlam aglomeratlar elde edilmiştir. Bu konuyla ilgili olarak, birçok araştırmacı değişik özelliklerdeki yüksek kaliteli kömürler üzerinde çeşitli araştırmalar yapmışlardır.

Çizelge 1.1. Yeni Geliştirilen Kömür Zenginleştirme Yöntemlerinden Bazıları
(Osborne, 1996)

Prosesin Adı	Kömür tane iriliği	Geliştirici firma	Proses özelliği	Uygulama durumu
Yoğunluğa Göre Ayırma Yöntemleri				
Falcon	1-0.045 mm	Falcon Inc.	Santrifuj kuvvet kullanılıyor	Başarılı pilot tesis uygulaması ve tesis denemeleri
Kelsey Santrifuj Jigi	-850 mikron	Geologics	Normal jig prensibine ilaveten santrifuj kuvvetten yararlanılıyor	Cevherde endüstriyel uygulama var, kömürde araştırmalar devam ediyor
Yoğunluğa Göre Ayırma Yöntemleri (Ağır Ortam)				
Mikronize magnetit	500-40 mikron	Mikro-mag. PETC, USA	Magnetitin %95'i 10 mikrondan daha ince	Pilot tesis uygulaması
Alternatif sıvı	İnce kömür	DOE, TRW, Dow Chemicals	Siklon ve ayırıcılarda, organik sıvı kullanımı	Pilot tesis uygulaması
Yeni Flotasyon Teknikleri				
Jameson selülü	0-500 mikron	Newcastle Üniversitesi	Kısa kolon, pülp ve hava düşey boru vasıtasıyla, selüle veriliyor.	100'ün üzerinde tesis var.
Mikrocel kolon	70-250 mikron	Virginia Polytechnic Enstitüsü	Mikro kabarcık, statik mikser tarafından üretiliyor	Tesis denemesi olumlu
Hava Püskürtmeli siklon	0-500 mikron	Miller, USA	Siklon içinde pülpe hava verilerek, flotasyon yapılıyor	Bazı tesisler yapılıyor
Siklonik Flotasyon	0-500 mikron	Firth, CSIRO, Australia	Pülp ve hava birlikte modifiye siklona giriyor ve ayırma gerçekleşiyor.	Başarılı pilot tesis uygulaması.
Boyut Büyültme				
Selektif Aglomerasyon	-50 mikron	CQDC, Homer City	10 mikronun altına yağ öğütme ve heptanla karıştırarak 2 kademedeki aglomerasyon.	Pilot tesis uygulaması
Aglofloat Prosesi	-150 mikron	ARC Canada, EPRI USA	Yüksek devirli mikserde yağ ile kömür karıştırılıyor ve sonra flote ediliyor.	Pilot tesis uygulaması.
Granuflow Prosesi	-0.5 mm	FETC	İnce temiz kömür pülpüne yağ emülsiyonu ilave edilerek karıştırılıyor ve susuzlandırılıyor	Pilot tesis uygulaması

Nguyen ve Row tarafından yapılan çalışmalarda, yüksek kaliteli ve oldukça düşük küllü (%7) kömürler üzerine çalışılmıştır. Çalışmalarında numuneler, çok ince tane boyutlarına öğütülmüş (-10 μm), %10-katı oranında ve %30-35 oranında hafif yağ (Gulfsol-3139) kullanılmıştır. %99 kazanma verimi elde edilmiş, kül oranı da %1.5-2'ye düşürülmüştür. Ayrıca, kullanılan yağın tekrar geri kazanımını çalışmaları yapılmış, %30 yağ konsantrasyonunda elde edilen aglomeratlardan yağ, 300 °C'de 27-29 dakika süreyle %60-70 oranında geri kazanılmıştır. Bu süre 50 dakikaya çıkarıldığında yağın %96'sı geri kazanılmıştır. Geri kazanım çalışmalarında, Holo-Flite tipi kurutucusu kullanılmıştır.

Lai ve diğerlerinin yapmış oldukları çalışmalarda, %78 karbon oranına sahip, %4.93 küllü kömür üzerinde Isooctane varlığında, tane boyutunun, ortam pH'ının, karıştırma hızının ve yağ konsantrasyonunun yağ aglomerasyonu yöntemine etkileri araştırılmıştır. Yüksek karıştırma hızlarında (3000 rpm), yüksek kazanma verimleri (%85) elde edilmiştir. Yağ miktarının artmasıyla, aglomeratların kül içeriklerinin de attığı saptanmış, ayrıca tane boyutunun etkisi yağ miktarına bağlı olarak incelenmiştir. Yüksek yağ konsantrasyonlarında, iri boyutlu tanelerin bağlı tanelerle gelişi güzel aglomere olduğu, ancak düşük konsantrasyonlarda kazanma veriminin azaldığı tespit edilmiştir. Tane boyutunun azalması ile kazanma verimleri değişmezken, aglomeratların kül ve kükürt içeriklerinin arttığı saptanmıştır. Bunların haricinde, çalışmalarında dispersant olarak kalgon (Sodyumhexametfosfat) kullanılmıştır. Ancak, yüzey alanının büyümesiyle yani tane boyutunun inceliğiyle, dispersantın etkisinin azaldığı saptanmıştır. Ortam pH'sının yöntemine etkisi araştırılmış ve yüksek pH'larda (pH=9) yüksek kazanma verimi, düşük kül ve kükürtlü aglomeratlar elde edilmiştir. Zeta potansiyeli ölçüm çalışmaları sonucunda, kömür yüzeyinin pH=9'da negatif bir değere sahip olduğu ve kalgon kullanılması durumunda, bu potansiyeli negatif yönde daha da arttırdığı tespit edilmiştir.

Swanson ve diğerlerinin (1977) çalışmalarda, %13 küllü yüksek kaliteli kömürler üzerinde, Kerosen kullanarak, 500 rpm karıştırma hızında aglomerasyon çalışmaları yapılmış, oluşan aglomeratların çaplarının, yağ miktarı arttıkça, karıştırma hızı azaldıkça, besleme malının tane iriliği arttıkça ve dar tane sınıfında malzeme

kullanıldıkça arttığı tespit edilmiştir. Katı oranının artmasının, aglomerat çapının değişmesine neden olmadığı gösterilmiştir.

Garcia ve diğerleri (1995,1996,1997,1998) tarafından yapılan çalışmalarda, yüksek kaliteli kömürler üzerinde hafif bitkisel yağlar kullanılmıştır. Bu tür yağların, arayüzey gerilimlerinin düşük olduğu saptanmış bundan dolayı da yüksek kazanma verimlerinde düşük kül ve kükürtlü temiz kömür elde edilmiştir.

Hoşten ve Uçbaş (1989) tarafından yapılan aglomerasyon çalışmalarında, Zonguldak yöresine ait taşkömürü ile, yağ miktarı ve türü, katı oranı, tane boyutu gibi parametrelerin aglomerasyon performansına etkileri araştırılmıştır. Çalışmalarda, flotasyon girdisi %92'si -0.5mm altı tane boyutunda %42.9 küllü kömür ve %100'ü -10 mm tane boyutunun altında %52.4 kül oranına sahip jig çıkışı araürünü üzerinde çalışılmıştır. Ancak bu boyutlarda iyi bir aglomerasyon rejimi sağlanamamış bu nedenle numuneler -75 µm ve -150 µm altına öğütülmüştür. Yağ olarak kerosen ve kok fırını yan ürünü solvent nafta kullanılmıştır. Düşük yağ konsantrasyonlarında (%8) oluşan aglomeratların gevşek olduğu, yüksek konsantrasyonlarda da (>%20) aglomeratların küreselliğinin bozulduğu ve iri salkımlar haline geldiği saptanmıştır. Belirli bir öğütme inceliğinde yağ miktarı arttıkça, aglomeratlardaki kül oranının da azalmakta olduğu, daha çok öğütme de ise kül miktarının arttığı saptanmıştır. %10 küllü kömür elde etmek için 100 mesh'in altına öğütülmüş flotasyon brüt kömür numunesi için, %12-14 düzeyinde gaz yağı gerekirken,-200 mesh'in altına öğütülmüş numune için, %22 oranında yağ gerektiğini tespit edilmiştir. Ayrıca %30-Katı oranının aglomerat oluşumu için uygun olduğunu ve gazyağının biraz daha iyi sonuç verdiği saptanmıştır.

Bhattacharyya ve diğerleri (1977) tarafından yapılan çalışmalarda, %25 küllü bitümlü kömürler üzerinde, Diesel oil kullanarak aglomerasyon şartlarını tespit etmeye çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucu, %2.5-Katı konsantrasyonunun en uygun konsantrasyon ve %4 oranında yağ kullanımının en iyi sonucu verdiği saptanmıştır. Çalışmalarda kullanılan yağ miktarının (%4), %25'ini öğütme aşamasında kullanılmıştır. En uygun ortam pH'sının pH=7.5 olduğunu tespit edilmiş, 3000 rpm devirli yüksek karıştırma hızlarında 2 dakikadan sonra

aglomeratların yapısının bozulduğu ancak 2000 ve 2500 rpm hızlarında karıştırma süresi arttıkça kazanma verimlerinin arttığı saptanmıştır. Ayrıca aglomerasyon için optimum tane iriliği olarak %80'inin -200 mesh'in altındaki tane boyutu olduğunu ve 200 mesh'in altına geçen miktarın artmasıyla kazanma veriminin arttığı tespit edilmiştir.

Guerra ve diğerlerinin (1986) yapmış oldukları çalışmalarda, -37 µm'nin altında tane iriliğinde, %27.2 kül içeriğine sahip bitümlü ve %34.1 kül içeriğine sahip yarıbitümlü kömürler üzerinde, konvensiyonel flotasyon, aglomerasyon-flotasyon, çözülmüş hava flotasyonu ve yağ aglomerasyonu yöntemlerini kullanarak yöntemlerin kıyaslaması yapılmıştır. Çalışmalarda yağ olarak, kerosen kullanılmıştır. Bitümlü kömürler üzerine yapılan çalışmalar sonucunda; flotasyonda, aglomerasyona göre daha düşük yağ miktarlarında, %15 küllü konsantre elde edilmiştir. Aglomerasyon-flotasyon, konvensiyonel flotasyona göre yüksek kazanım ancak düşük selektivite sağlamıştır. Ayrıca, çözülmüş hava flotasyonu, konvensiyonel flotasyona göre daha selektif bir kazanım sağlamış ancak düşük kapasiteleri endüstriyel uygulamalara uygun olmaması nedeniyle bir dezavantaj oluşturduğu izah edilmiştir.

Oysaki çalışmalar, düşük kaliteli kömürlerin (linyit) düşük hidrofobik özellikleri ve yüksek kül içerikleri nedeniyle, yüksek kaliteli kömürlere göre yağ tarafından daha zor ıslanabildiğini göstermiş ve bu sonucun aglomerasyon ve flotasyon gibi yöntemleri önemli derecede etkilediğini göstermiştir. Bununla ilgili olarak, Chander,S. ve diğerleri (1995) tarafından yapılan çalışmalar ile, flotasyon öncesi aglomerasyonun flotasyona olan etkisini araştırılmış, yüksek kaliteli kömürlerin kolayca aglomere olabildiği, yağ miktarı arttıkça aglomerat çapının da arttığı ancak oluşan aglomeratlar arasında kül içeriklerinin bulunmasından dolayı ayırma performansını düşürdüğünü tespit edilmiştir. Düşük kaliteli kömürlerde ise, düşük yağ miktarlarında etkili bir ayırma olmadığı ancak, yağ miktarının artmasıyla daha iyi sonuçların alındığı, oluşan aglomeratların küçük ve düşük küllü olduğu saptanmıştır. Linyit ve yarıbitümlü kömürler için, yağ miktarının artmasıyla daha büyük aglomeratlar elde edilebileceği tespit edilmiştir. Ayrıca, flotasyon öncesi aglomerasyon çalışmalarının, flotasyonu iyileştirdiği gözlenmiştir.

Pawlak ve diğerleri (1985, 1986, 1987) tarafından, çeşitli kalitedeki kömürler üzerine kazanma verimini yükseltmek, kül ve pirit oranını düşürmek amacıyla bir çok araştırma yapılmıştır. -0.6 mm tane boyutunun altındaki yarı bitümlü kömürler üzerinde, selektif aglomerasyon ve aglomerasyon-flotasyon (aglofloat) yöntemleri denenmiştir. Çalışmalarında, bitümen, kerosen ve diesel oil ile karışımları gibi ağır yağlarla birlikte bazı hafif yağlar da kullanılmıştır. Yüksek kaliteli kömürler için hafif yağların, düşük kaliteli kömürler için de yüksek vizkoziteli ağır yağların uygun olduğunu saptanmıştır. Selektif aglomerasyon yönteminde, %17.8 kül ve %4.4 oranında kükürte sahip kömürden, %21 oranında yağ kullanarak %90 civarında kazanma verimi elde edilmiş ancak, kül oranı yaklaşık %11, kükürt oranı ise yaklaşık %3.0 oranında düşmüştür. Ardından; aynı özelliklerdeki kömür ile aglofloat yöntemi üzerine çalışılmıştır. %5 yağ ilavesi ile konsantre külü yaklaşık %10'a, kükürt oranını ise yaklaşık %1.6'ya inmiştir. Yapmış oldukları bir diğer çalışmada da, %25.3 küle sahip linyit kömürüne yağ aglomerasyonu yöntemini direkt uygulamışlardır. %80-90 civarında kazanma verimi elde edilirken, konsantredeki kül ancak %20 oranında uzaklaştırılmıştır. Artığa kaçan temiz kömür miktarının, yağ miktarına bağlı olduğu ve yüksek yağ konsantrasyonlarında, atığın kül oranının yükseldiği saptanmıştır. Ayrıca, termal yöntemler kullanarak aglomeratlardan yağın geri kazanımı üzerine çalışılmış ve çalışmalarda kullanılan yağ, 350°C'de %50-60 oranında geri kazanılmıştır.

Bu çalışmada ise, Tunçbilek toz linyit kömürünün aglomerasyon-flotasyon yöntemi ile zenginleştirilebilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla; ilk olarak, yağ tipi, yağ miktarı, karıştırma hızı, karıştırma süresi, katı oranı, tane iriliği ve ortam pH gibi parametrelerin yöntemin mekanizmasına etkileri araştırılmış ve aglomerasyon-flotasyon için en uygun koşulların tespiti çalışmaları yapılmıştır. Ardından, yüzey aktif maddelerin kömür-su-yağ ortamına etkileri aglomerasyon-flotasyon testleri ile araştırılmış bunun yanısıra yüzey aktif maddelerin değişik konsantrasyonlarında yüzey gerilimi ve kontak açısı testleri yapılmış ve test sonuçlarına göre sistemin serbest enerjileri hesaplanarak, ortamın ne şekilde ve ne ölçüde etkinlediği tespit edilmeye çalışılmıştır.

BÖLÜM II

YAĞ AGLOMERASYONU MEKANİZMASI

Yağ aglomerasyonu, birden fazla fazın ve alt prosesin dahil olduğu kompleks bir prosesdir. Sistemde, kömür taneleri ve yağ damlaları gibi dağılmış iki faz bulunmaktadır. Su, bu fazlar arasında her türlü etkileşimlerin gerçekleştiği ortam olarak kabul edilebilir. Bu fazların fiziksel ve kimyasal özellikleri, yağ aglomerasyonu prosesini etkileyecektir. Bu nedenle, bu fazların herbiri için aşağıdaki paragraflarda detaylı bilgi verilmektedir.

2.1. Sistem İçerisinde Dağılmış Ortamlar

2.1.1. Kömür Taneleri

Kömür, değişik oranlarda organik ve inorganik yanıcı bileşenler içeren, bitki ve bitki artıklarının belirli şartlar altında kömürleşmesiyle oluşan, havanın oksijeniyle yanabilen ve bünyesinde % 55-95 oranında serbest ve bağlı karbon bulunduran tortul kayalardır. (Nakoman,1971)

Kömürler, petrografik yapılarında ve karbon oranlarına bağlı olarak kömürleşme derecelerinde çeşitlilik gösterirler ve kömürleşme derecelerine göre sınıflandırılırlar. (ASTM, 1979) Yüksek kömürleşme derecesine sahip kömürler, yüksek karbon içerikleri ve kalorifik değerleri ile karakterize edilirler. Kömürlerin karbon içerikleri, antrasitlere doğru artarken, uçucu madde oranları azalır. (Hosley ve Smith, 1951; Aplan, 1983, Gutierrez ve diğerleri, 1984; Rosenbaum ve Fuerstenau.,1984.) Farklı kömürleşme derecelerindeki kömürlerin yaklaşık olarak özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Kömürleşme Derecesinin Bir Fonksiyonu Olarak Bazı Kömürlerin Genel Özellikleri (Aplan, 1993)

ASTM rank	Linyit	Yarıbitümlü	Yüksek Uçucu Maddeli bitümlü kömür			Ort.Uç.Md.iç. Bitümlü köm.	Düşük Uç.Md.iç. Bitümlü kömürler	Antrasit
			C hvCb	B HvBb	A HvAb			
Kömürleşme Derecesi	Lig	Sub A.B.C						
Nem, %	35	16-29	12	7	4	3	3	an 5.5
Uçucu madde, %	33-62	60	34-52	36-50	31.50	20-31	10-20	<10
Kalorifik değer, DMMF, BTU/lb	7.000	10.000	12.000	13.500	14.500	15.000	15.800	15.200
Kalorifik değer, DMMF, kJ/kg	16.000	23.000	28.000	31.500	34.000	35.000	37.000	35.00
%C, ortalama	73	76	80	82	85	89	91	95.5
%C, oran	66-76	71-81	76-84	79-85	83-89	86-92	97-92	92-97
%H	4.5	5	5.5	5.5	5.5	4.5	3.5	2.5
%O	25.16	25-11	18-8	13-7	13-4	4-3	3	2
OH olarak %O	11.7	9-5	9-4	6-3	6-2	3-1	3-1	1-0
COOH olarak %O	10-6	9-4	düşük	?	0	0	0	0
Toplam C'nin aromatik C atomları	50	65	?	?	75	80-85	85-90	90-95
Benzen zincirinin ortalama sayısı	1-2	?	2-3	2-3	2-3	2-3	5?	>25?
Reflektans, %, Vitrit	0.2-0.3	0.3-0.4	0.5	0.6	0.6-1.0	1.4	1.8	4
Plastikliği ve kok oluşumu	Hayır	Hayır	Evet	Evet	Evet	Evet	Evet	Hayır
Hidrofobisite	← Azalır	← Azalır	← Azalır	← Azalır	← ←	Maksimum	→ →	Azalır
Şarjin 0 olduğu nokta (pzc) pH	2	2	← Azalır	← Azalır	← Azalır	7-8	7-8	Değişken
Yoğunluk (h), vitrit	← Artar	← Artar	← Artar	← Artar	Minimum	200-250	200-250	200-400
Yüzey alanı (CO ₂) m ² /g	250	100-300	100-220	100-220	100-220	70-115	70-115	25-50
Hardgrow öğütülebilirliği, ort., %	35-50	35-50	45-80	45-80	45-80	70	70	33
	12	12	43	43	43	70	70	

Kömür, basit bileşimli bir mineral değildir. Yapısında bulunan organik ve inorganik maddelerden dolayı oldukça kompleks ve heterojen bir yapıdadır. Kömürün yüzey özellikleri üç parametreye bağlı olarak karakterize edilebilir. Birincisi, kömürün kömürleşme derecesine bağlı olarak hidrokarbon yapısı, ikincisi özellikle oksijen fonksiyonel gruplarını içeren polar grupların tipi ve sayısı, üçüncüsü ise kömür yapısında bulunan inorganik maddelerin içeriğidir.(Laskowski J.S.,& Parfitt G.D.,1988) Bu nedenle, kömür yüzeyinin yapısı, flotasyon ve yağ aglomerasyonu gibi kömürün yüzey özelliklerine bağlı yöntemlerde oldukça önem kazanmaktadır. (Arnold B.J., & Aplan F.F.,1989)

Kömürlerin doğal yüzebilirliği eskiden beri bilinmekte olup, karbon oranı arttıkça kömürün hidrofobik özelliği de artmaktadır. Bu özellik, kömürün oluşum sürecine ve şekline yani kömürleşme derecesine bağlı olarak değişmektedir. Aynı yaşlı kömürlerde ise doğal yüzebilirlik, kömürün kimyasal ve petrografik düzeni ile ilgilidir (Özbayoğlu G.,1979).

Kömürün Maserale Yapısı: Kömür, oluşum şekline ve sürecine bağlı olarak, bir takım maserallerden oluşmaktadır. Kömür bünyesinde mevcut olan bu maseraller, kömürün organik yapısını oluşturmaktadır. Maserale grupları, genel olarak vitrinit, inertinit ve eksinit grubu olarak tanımlanır. Bu maserallerin kimyasal yapıları, birbirlerinden oldukça farklı özellik gösterir. Maserallerin hidrofobik özelliklerinin farklılığı yağ aglomerasyonu ve flotasyon gibi yüzey özelliklerine dayalı yöntemelerde kömürün kazanımını önemli ölçüde etkilemektedir. Yapılan araştırmalar, vitrinit grubunun en iyi yüzebilme özelliği olan maserale grubu olduğunu göstermiştir. Vitrinit grubunun miktarının artmasıyla, kömür hidrofobiklik özelliğinin arttığı tespit edilmiştir. (Arnold B.J. & Aplan F.,1989, Özpeker I.,1991, Winans R.E., Crelling, J.C., 1983, Buzkan İ.,1987)

Kömürün Fonksiyonel Grupları: Özellikle düşük kaliteli kömürler, hidroksil, karboksil, metoksil, oksijen, nitrojen ve sülfür gibi grupları bünyesinde bulundurlar. Kömür yüzeyindeki bu fonksiyonel grupların yapısı, özellikle karboksilik, fenolik ve hidroksilik gruplar, kömürün yüzey şarjının ve bundan dolayı

kömür-su arayüzeyindeki etkileşimi belirlemede önemli rol oynarlar. (Laskowski & Parfitt, 1988) Özellikle linyitlerin yüzey kimyası, karboksilik yüzey fonksiyonel grupları tarafından belirlenmektedir. Kömür oksidasyonu, kömürün yüzey özellikleri açısından en önemli grupları oluşturan eter zinciri, fenolik ve karboksilik fonksiyonel gruplarının oluşumu ile oluşmaktadır. Bu oksidasyonu yaratan gruplar, kömürün doğal hidrofobik özelliğini azaltmakta ve yağ aglomerasyonu yöntemini olumsuz yönde etkilemektedir. (Gürses A., Doymuş K., Bayrakçeken S., 1997)

Kömür fonksiyonel grupları arasında yer alan sülfür grubu ise, kömürün bünyesinde organik sülfür, piritik sülfür ve sülfat sülfür şeklinde bulunmaktadır. Organik sülfür, kömür oluşumu esnasında oluşmaktadır. Sülfat sülfür, kalsiyum veya demir kombinasyonu ile, piritik sülfür ise piritte veya markazite bağlı olarak bulunmaktadır.

Kömürün mineral madde içeriği: Kömür, organik ve inorganik minerallerin bulunduğu kompleks bir yapıdadır. Kömürler içinde, 50-60 tür mineral gözlenmektedir. Bunlardan en önemlileri; killer, karbonatlar, silikatlar, tuzlar ve demir mineralleridir. (Aplan F., & Arnold, B.J.,1991) Diğerlerinin büyük çoğunluğu, %1'in altında gözlenir. Bu minerallerin pek çoğu hidrofilik özellikte olmalarının yanında, yüzey hidroksil grupları ve dolayısıyla yüklü alanlar içerirler. Killer, kısmen pH'ya bağlı olarak, hem pozitif hem de negatif yükün yoğun olduğu alanlar içerir. Bundan dolayı, elektrostatik etkileşimlerde önemli rol oynarlar (Owen, 1988).

Ayrıca; kömür bünyesinde bulunan sülfür, özellikle organik sülfür fiziksel yöntemlerle uzaklaştırılmamaktadır. Pirit ve dolayısıyla piritte bağlı sülfür ise kısmen uzaklaştırılabilmektedir. Hatta, toz kömürlere uygulanabilen tüm zenginleştirme yöntemleri, sadece kömürdeki piritik sülfürü uzaklaştırma yönündedir. Ancak, kömür ile aynı özellikte yani hidrofobik özelliğe sahip olmalarından dolayı fiziksel yöntemlerle dahi ayrılması oldukça güçtür. (Atak,S.,Önal,G.,1991, Laskowski & Parfitt, 1988)

2.1.2.Yağ Taneleri

Su içinde çözünmeyen doygun hidrokarbonlar, yağ aglomerasyonu ile zenginleştirme yönteminde de yaygın olarak kullanılır. (Sun,1954; Moxton ve diğerleri,1987; Onlin & Aplan,1989; Ghianani ve diğerleri,1989) Bu tür yağların kullanım amacı, kömür yüzeyinde hidrofobik bir tabaka yaratarak tanenin hidrofobik özelliğini arttırmaktır. Bu tür yağlar, genel olarak polar olmayan yapıdadır. Hexane, Kerosen, Stodart solvent, Deisel fuel oil, No 2 fuel oil, No 6 fuel oil, Parafin O-119, Parafin O-120 ve özellikle damıtılmış kömür-zift karışımı yağ aglomerasyonu yönteminde kullanılabilecek yağ tipleridir.(Capes, C.E.,1988)

Bu tür yağlar, su içerisinde çözünememelerinden ve oldukça yüksek vizkozitelerinden dolayı kömür partikülleri ile temasa geçebilmeleri oldukça zordur. Bu nedenle, bu tür yağların çok küçük damlacıklar halinde dağıtılmaları gerekmektedir. Sistem içindeki damlacık sayısının artması, kömür partikülleri ile yağ damlaları arasındaki çarpışmayı arttıracaktır. Böylece, sistem içerisinde iki temel olay meydana gelecektir; dağılma ve yapışma. Bu iki olay, mekanik karıştırmanın şiddeti ile etkilenir. Mekanik karıştırma, yağın dispersiyonunu sağlar. Bununla beraber, yağ-su emülsiyonunun yalnızca mekanik karıştırma ile elde edilmesi genellikle stabil değildir. Yüzey aktif reaktiflerin yağın dağıtılmasında önemli rol oynadığı bilinmektedir. Ancak, flotasyon ve aglomerasyon gibi yöntemlerin performansı üzerine etkisi oldukça karışıktır.(Polat H.,1995)

Kömür taneleri ile yağ tanelerinin çarpışması, dolayısıyla kömür tanelerinin yağ tanelerine yapışması aglomerasyon için önemlidir. Moxton ve arkadaşları (1987), doymuş hidrokarbonların etkisini, hidrokarbon zincirinin boyutunun bir fonksiyonu olduğunu flotasyon çalışmalarıyla tespit etmişlerdir. Yapmış oldukları çalışmalar sonucunda en iyi sonucu Dodecane'nin verdiğini saptamışlardır. Ağır hidrokarbonlar, yüksek vizkozitelerinden dolayı yayılma kapasitelerinin azalmasına neden olmuş, hafif hidrokarbonlar ise düşük vizkozitelerinden dolayı kömür yüzeyine yayılmış ve kömürün bünyesindeki gözenekler içerisinde kaybolmuşlardır.

2.2. Alt Prosesler

Genel olarak; kömür-su süspansiyonları içindeki tanelerin boyutlarının büyütülmesi, süspansiyonun kararlılığının (stabilitesinin) bozulmasına bağlıdır. Bu, bir kaç yöntemle yapılabilir. Birinci yöntem; süspansiyona elektrolit ilave ederek taneciklerin yüzey elektrik yükününün (zeta potansiyelinin) düşürülmesi ve Van der Waals çekim kuvvetleriyle taneciklerin bir araya gelmesinin sağlanmasıdır. (Koagülasyon) İkinci yöntem; yüksek molekül ağırlıklı polimerler kullanılarak tanecikler arasında köprü kurulmasıyla taneciklerin bir araya gelmesinin sağlanmasıdır.(Flokülasyon) Üçüncü yöntem ise, süspansiyondaki hidrofobik taneciklere adsorbe olan ve su ile karışmayan ikinci bir sıvı kullanarak kapiler kuvvetlerle hidrofobik taneciklerin bir araya gelmesinin sağlanmasıdır.(Yağ Aglomerasyonu) (Capes, C.E., McIlhinney A.E.ve Sirianni A.F.,1977). İlk iki sistemde; özellikle ikincide, bağlayıcı kuvvetler zayıf olduğundan, oldukça zayıf ve gevşek aglomeratlar oluşurken, yağ aglomerasyonunda çok daha kompakt aglomeratlar oluşur. (Capes C.E.,1980)

Eğer süspansiyondaki taneciklerin yüzey elektrik yükleri sıfır veya sıfıra yakın ise, Van der Waals çekim kuvvetlerinin etkisiyle, tanecikler biraraya gelerek çökecektir.(Koagülasyon) Eğer süspansiyondaki taneciklerin yüzey elektrik yükleri farklı ise, elektrostatik çekim kuvvetleri Van der Waals çekim kuvvetlerine yardımcı olacak ve taneciklerin daha hızlı bir araya gelerek çökmesini sağlayacaktır. (Heterokoagülasyon) Ancak, süspansiyonlarda katı yüzeyleri genellikle aynı yüklü olduğundan çok kısa mesafelerde etkin olan Van der Waals çekim kuvvetleri tanecikleri bir araya getirmeye çalışırken, taneciklerin aynı yüzey elektrik yükleri taneciklerin birbirine yeterince yaklaşmasını önleyecektir. Bu tip süspansiyonlara inorganik elektrolitler ilave edilerek taneciklerin zeta potansiyeli küçültülür ve Van der Waals çekim kuvvetleriyle taneciklerin bir araya gelerek çökmesi sağlanır. (Homokoagülasyon) (Uçbaş, Y.,1991)

Yağ aglomerasyonunda, ince taneler halinde dağılmış kömür ve su karışımından oluşan süspansiyona ilave edilen yağ, yağ sever özellik gösteren ve yağ ile ıslanabilen kömür taneleri için bağlayıcı bir sıvı ortamı oluştururken, su ile

ıslanabilen mineral maddeler için de ayırıcı bir ortam oluşturmaktadır. Ancak, bu ortamların oluşması süspansiyonun karıştırılma süresine ve hızına bağlıdır. Karıştırma hızının artmasıyla, kömür tanelerinin birbirleriyle ve sistemdeki yağ ile teması artmaktadır. Sistemde kullanılan yağ, kömür taneleri arasında köprü görevini görmektedir. Böylece kömür taneleri, sistemdeki karıştırma hızının ve yağın etkisiyle birbirlerine yapışarak daha iri boyutlu ve sağlam yapılı taneler (aglomerat) haline gelmektedir. (Capes,C.E.,1980; Keller,D.V.&Burry,W.,1987; Capes,C.E., Jonasson, K.A.,1988)

Su içinde dağılmış olarak bulunan fazlar; çarpışma, yapışma ve tekrar kopma alt prosesleri nedeniyle ilişkidirler. Bu proseslerin sonucunu, dağılmış fazların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanında, sisteme ilave edilen kimyasal maddeler de büyük ölçüde etkiler. Aglomerasyonun başarısı çarpışma ve yapışma alt proseslerinin başarı olasılığına bağlıdır. Aşağıda, bu prosesler hakkında bilgi verilmektedir.

Çarpışma Alt Prosesi: Çarpışma alt prosesini, suda dağılmış fazların; boyutu, sayısı, yoğunluğu ve şekli gibi özellikleri etkiler. Başarılı bir çarpışma; sonunda yapışma olsun olmasın, iki kömür tanesinin yada kömür tanesi ile yağ damlasının birbirine yeterince yakın mesafeye gelmesidir.

Yapışma Alt Prosesi: Çarpışmadan sonra, yapışmanın olabilmesi için belirli bir zamanın geçmesi gerektiği Sven-Nilsson (1934) tarafından gözlenmiştir. Başarılı bir yapışma için, iki tane yada bir tane ile bir damla arasındaki ince su tabakasının drenajı veya aradan çekilmesi gerekmektedir. Çarpışma olasılığı, esas olarak partiküllerin fiziksel özelliklerinden etkilenirken, yapışma olasılığı hem fiziksel hem de kimyasal özellikleri tarafından etkilenir. Yüzeyin kimyasal özellikleri iki partikül arasında yapışmanın olup olmayacağını belirler.

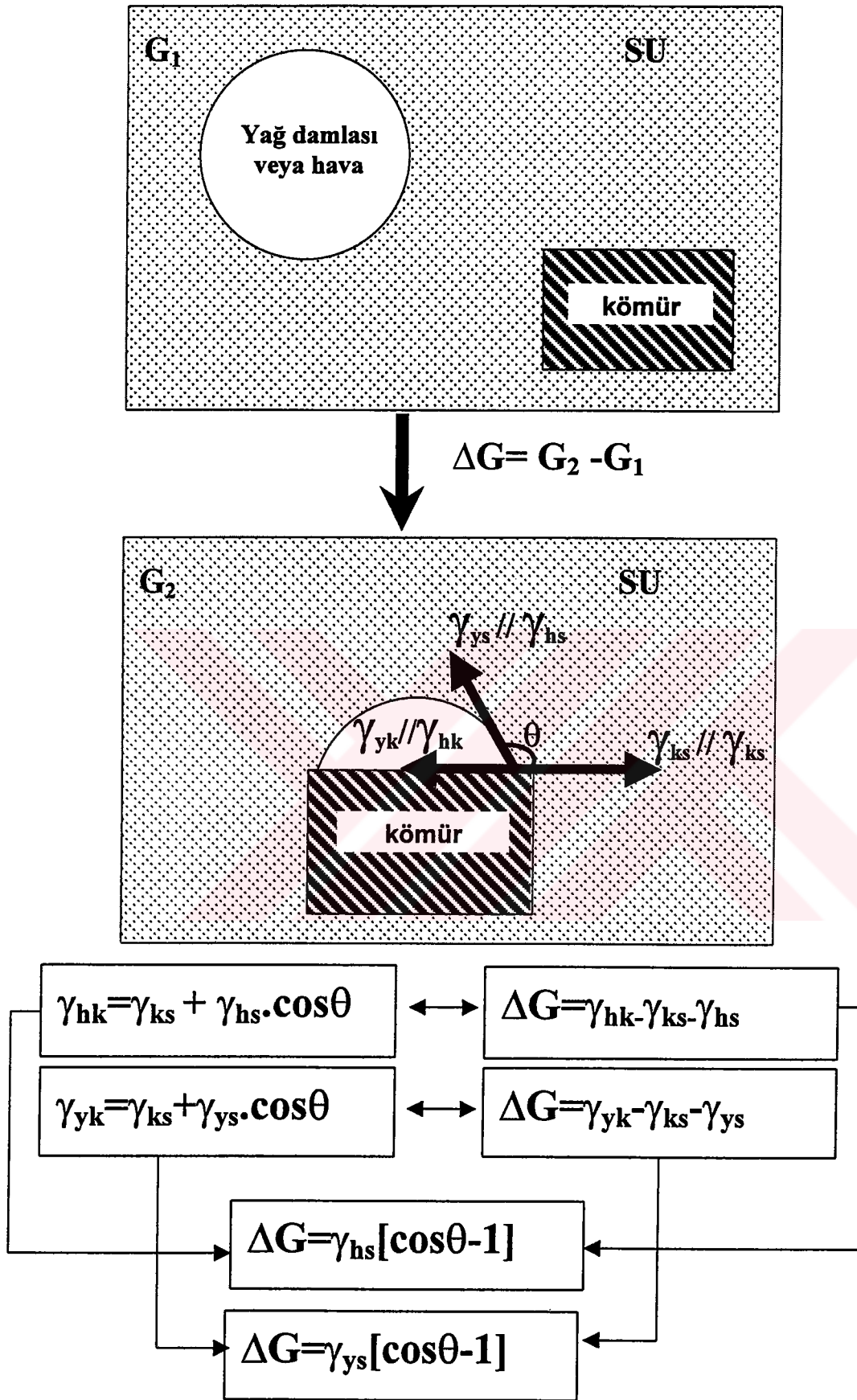
Yağ aglomerasyonu yönteminde, sistemi denetim altında tutan en önemli parametreler;

- ◆ Katı yüzeyinin özellikleri
- ◆ Katı miktarına bağlı olarak kullanılan bağlayıcı sıvı (yağ) miktarı
- ◆ Karıştırma şekli ve hızıdır.

Katı yüzeyinin özellikleri, kontak açısının ölçülmesi ile tespit edilebilir. Açının (θ) sıfırdan farklı bir değer alması, yüzeyin hidrofobluk derecesi hakkında bilgi verir. Örneğin; kuvars için $\theta=0^\circ$, teflon için $\theta =90^\circ$ 'dir. Kömür ise, kömürleşme derecesine bağlı olarak, 60° civarında bir değer alır.

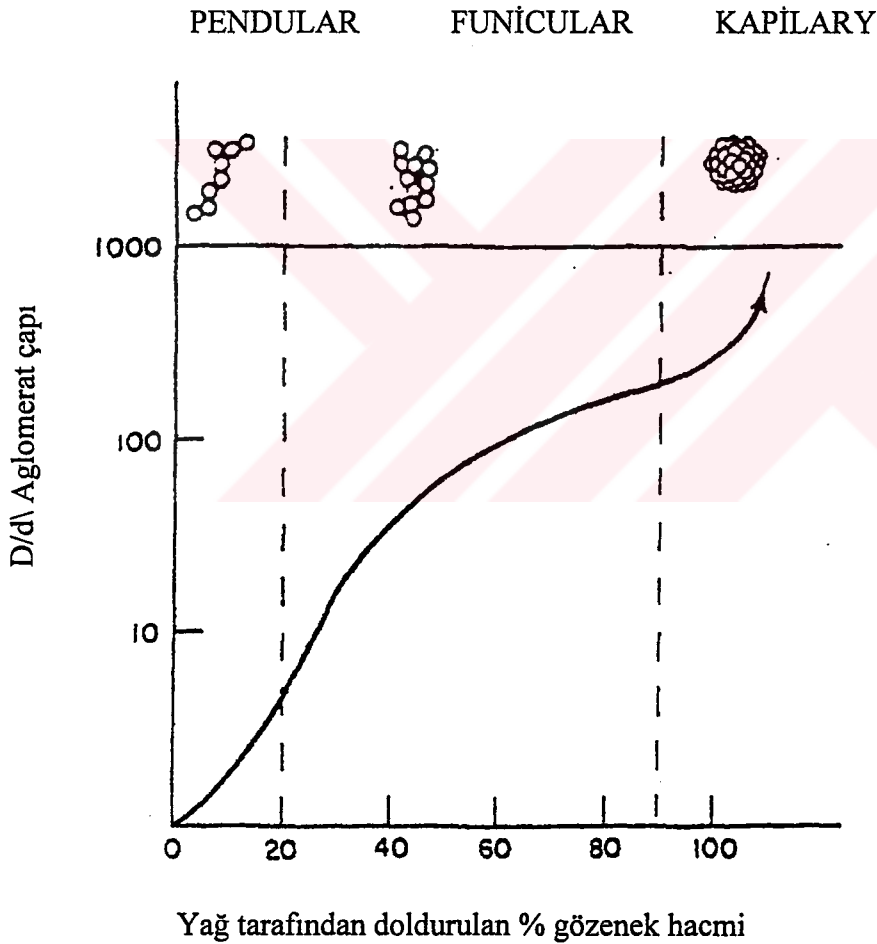
Şekil 2.1.'de görüldüğü gibi, kömür yüzeyinin etrafında bulunan ve ıslanmasını sağlayan suyun, yağ damlaları veya hava kabarcığı ile yer değiştirmesi hakkında, hesaplanan serbest enerjiye bakılarak bir fikir edinilebilir. Serbest enerjinin negatif değerleri için, yapışma simultanedir ve bu değer ne kadar negatif olduğu da yapışmanın derecesini verir.

Yağ, ortama kütle fazı şeklinde verilirse, oluşacak ara yüzey alanı küçük olacağından düşük verim elde edilecektir. Bu nedenle, yağ emülsiyon haline getirildikten sonra ortama verilmelidir. Bu durumda; yağ-su ara yüzeyinde biriken taneler, yağ fazına geçerek katı tanelerin yağ tarafından adsorpsiyonunu artırır.(Demirel,H.,1977)



Şekil 2.1. Yağ-Kömür Tanesi Veya Hava-Kömür Tanesi Yapışma Mekanizması

Yağ tipinin belirlenmesinden sonraki en önemli parametre, kullanılması gereken yağ miktarıdır. Bu miktar meydana gelen aglomeratların şeklini ve yapısını belirler. Yağın az miktarda kullanılmasıyla yumak şeklinde gevşek floküle bir yapı oluşurken, (Pendular bağlanma) yağ miktarının artırılmasıyla lifli şekilli daha kompakt bir yapı oluşur.(Funikular bağlanma) Yağ miktarının biraz daha artırılmasıyla aglomeratların poroziteleri tamamen yağ ile doldurulur (Kapilar bağlanma) ve aglomeratlar küresel şekilli, oldukça kompakt bir yapıya sahip olurlar. (Şekil 2.2.) Bu bağlanma şeklinde, oluşan aglomeratlar minimum su içeriğine sahiptirler. Yağ miktarının daha da fazla ilavesi aglomeratları yağ çamuru haline dönüştürür. (Capes C.E. & Jonasson K.A.,1988)



Şekil 2.2. Yağ Miktarının bir fonksiyonu olarak aglomerat boyutu ve yapısı

(Capes, C.E. ve Janasson, K.A; 1988).

Aglomerasyon işleminde yüksek devirde karıştırma, tanelerin sisteme ilave edilen yağla ve birbirleriyle çarpışıp, büyük ve sağlam yapılı aglomeratlar oluşturması açısından oldukça önemli bir parametredir. Aglomeratların, sistem içerisinde büyüme mekanizması ise üç şekilde oluşmaktadır. Bunlar;

- ◆ Aglomeratların çarpışması ile büyümesi
- ◆ Aglomeratların yüzeyinin çok ince kömür tanecikleriyle kaplanması
- ◆ Karıştırma esnasında parçalanan zayıf aglomeratların sağlam aglomeratlara yapışması

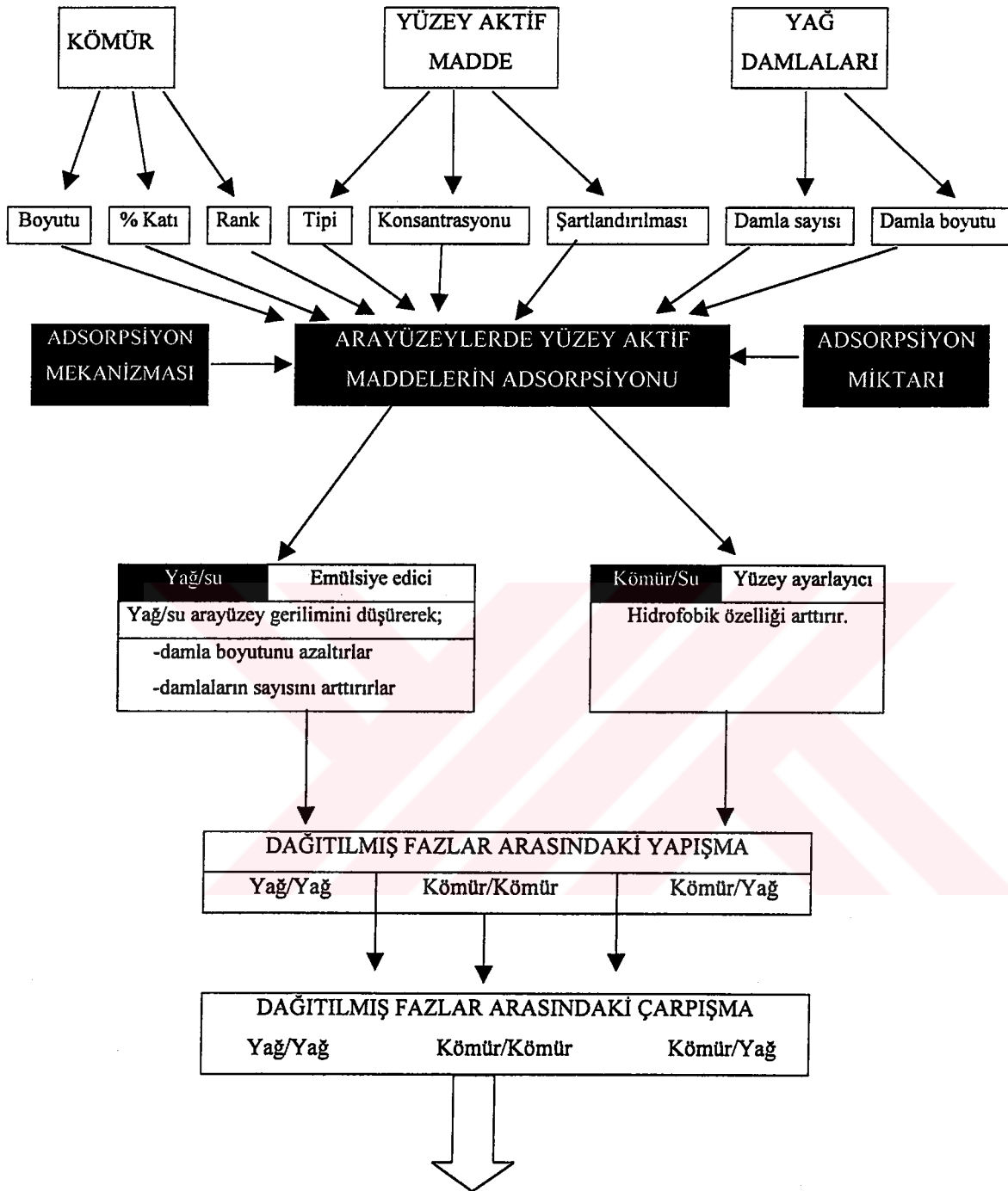
Bu üç büyüme mekanizması, süspansiyonda aynı zamanda oluşur. Ancak, deneysel şartlara bağlı olarak, mekanizmalardan birisinin daha etkin olduğu örneğin, şiddetli karışımlarda, karıştırmanın etkisiyle parçalanan zayıf aglomeratların sağlam aglomeratlara yapışmasının daha etkin olarak gözlemlendiği ileri sürülmektedir. (Botsaris & Glazman, 1988; Keller,D.V.,Burry,W.,1987; Lyklema J.,1977)

2.3. Yüzey Aktif Maddelerin Aglomerasyon Mekanizmasına Etkisi

Sistem içinde dağılmış halde bulunan ortamların yüzey özelliklerini değiştirmek amacıyla, çeşitli yüzey aktif maddeler kullanılmaktadır. Bu maddeler, kömür-su ve yağ-su arayüzeylerine adsorbe olarak, aglomerasyon mekanizmasının sonucunu etkilerler. Aglomerasyondaki yüzey aktif maddelerin rolü oldukça komplekstir. Arayüzeylerde oluşan adsorbsiyonun miktarı ve mekanizması, yüzey aktif maddenin tipi, konsantrasyonu, sisteme verilmiş şekli, sistemin karıştırılma hızı, kömür ve yağ tanelerinin boyutu, kömürleşme derecesi gibi bir çok parametreye bağlıdır. (Şekil 2.3)

2.3.1. Yüzey Aktif Maddelerin Kömür-Su Arayüzeyine Adsorbsiyonu

Yüksek kaliteli kömürler, doğal olarak hidrofobik olmaya eğilimlidirler. Fakat, linyit gibi düşük kaliteli kömürlerin yüzey hidrofobik özelliği, yağ, yüzey aktif maddeler gibi hidrofobik özelliğe sahip toplayıcı sıvıların eklenmesi ile arttırılabilir.

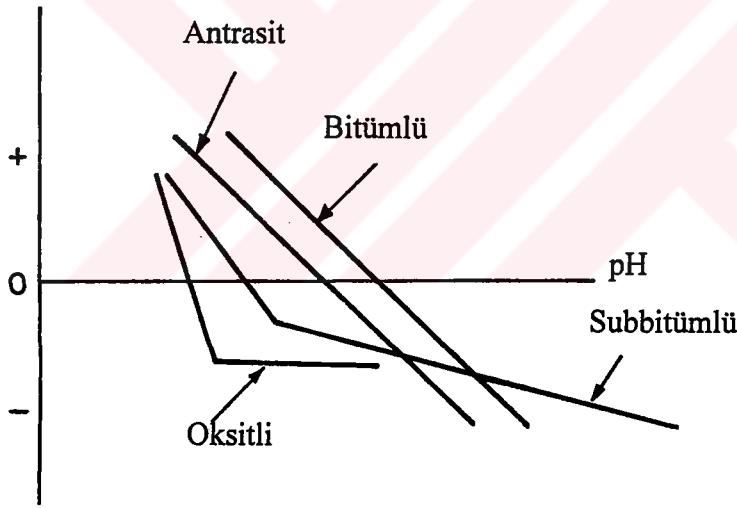


Şekil 2.3. Aglomerasyon Mekanizmasında Yüzey Aktif Maddelerin Rolü

(Polat H.,1995)

Özellikle, iyonik yapıya yüzey aktif maddeler, kömür yüzeyinin özelliklerini değiştirerek, kömürün yüzey şarjını düşürmekte önemli rol oynamaktadırlar. Y.Lin ve H.Liu (1996), zeta potansiyelinin azalmasıyla, oluşan aglomeratların sağlamlığının arttığı tespit etmişlerdir.

Farklı özelliklerdeki kömürler için, genel olarak Zeta Potansiyeli-pH diyagramı Şekil 2.4.'de verilmiştir. H^+ ve OH^- , potansiyeli tayin eden iyonlardır ve diğer elektrolitlerin yokluğunda bu iyonlar baskındır. pH azaldığında tüm H^+ iyonları adsorblanır, kömür yüzeyinin pozitif yüklü olmasına neden olur. pH'ın artmasıyla kömür yüzeyine adsorblanan H^+ iyonları OH^- iyonları ile yer değiştirir ve yüzey negatif hale gelir. Özellikle düşük kaliteli veya okside olmuş kömürler negatif yüzey özelliklerine sahiptirler ve pH'ları genellikle 2-5 aralığındadır. Buna bağlı olarak, özellikle katyonik yüzey aktif maddelerin kömürün hidrofobik özelliğini arttırdığı tespit edilmiştir. (Son, 1954; Campbell ve Son. 1970; Aplan, 1989)



Şekil 2.4. Çeşitli Kömürleşme Dereceleri İçin Genel Olarak Zeta Potansiyeli - pH Diyagramı (Laskowski, J.S. ve Parfitt G.D.; 1988).

2.3.2. Yağ/Su Arayüzeyine Yüzey Aktif Maddelerin Adsorbsiyonu

Yağın, kömür yüzeyine yayılmasında yüzey aktif maddelerin oldukça önemli olduğu tespit edilmiştir. (Burkin & Bramley,1963; Polat H.,1995) Yüzey aktif

reaktifler, düşük konsantrasyonlarında dahi, yağ-su yüzey gerilimlerini önemli ölçüde azaltırlar. Brown (1958), yüzey aktif reaktiflerin yağ-su yüzey gerilimini (γ_{ys}) ve sistemin serbest enerjisini (ΔG) azalttığını tespit etmiştir. Bundan dolayı yüzey aktif reaktifler, yağı emülsifiye ederek, oluşan damlacık sayısını arttırmaktadırlar. Bu nedenle; kömür taneleri ile yağ damlacıklarının çarpışması ve tanelerin yağa yapışma olasılığı artacaktır. Ayrıca, anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerle karşılaştırıldığında, Yu (1990) tarafından; noniyonik yüzey aktif reaktiflerin yağ-su emülsiyonunda en iyi stabiliteyi sağladığı tespit edilmiştir.



BÖLÜM III

MALZEME ve YÖNTEM

3.1. Malzeme

3.1.1. Kömürün Özellikleri

Yağ aglomerasyonu ile zenginleştirme yöntemi çalışmalarında, Tunçbilek linyit kömürü kullanılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan linyit kömürünün, havada kuru bazdaki analiz sonuçları Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Çizelge 3. 1. Tunçbilek Linyit Kömürünün Analiz Sonuçları

Numune	Nem %	Kül %	Sabit C %	Yanar S %	Top.S %	Uçu. Mad. %	Alt Isı Değ. Kcal/kg
Tunçbilek Linyiti	7.47	36.16	29.80	0.73	1.25	26.57	3606

Tunçbilek linyit kömürü sert linyit sınıfına giren, ASTM sınıflandırmasına göre yaribitümlü kömürler ile bitümlü kömürler arasında yer alan bir kömürdür. Tüvenan olarak yüksek küllü olan Tunçbilek linyit kömürü zenginleştirme işlemleri sonucu yüksek ısı değerli ve parça sağlamlığını koruyabilen, değerli bir ürün haline gelmektedir. Ancak, genelde kükürt içeriğinin yüksek olması kullanım alanını daraltmaktadır. Yani, en önemli sorunlarından bir tanesi de kükürt içeriğidir.

3.1.2. Yağlar

Yağ aglomerasyonu deneylerinde, %99 saflıkta spesifik yağlar kullanılmıştır. Yağlar, Sigma Chemical Co., Almanya'dan temin edilmiştir. Kullanılmış olan yağların özellikleri, Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Bu Çalışmada Kullanılan Yağların Tipleri ve Özellikleri

Yağ Tipi	C Sayısı	Kimyasal Formülü (C_nH_{2n+1})
n-Octane	8	$CH_3(CH_2)_6CH_3$
n-Decane	10	$CH_3(CH_2)_8CH_3$
n-Dodecane	12	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$
n-Tetradecane	14	$CH_3(CH_2)_{12}CH_3$
n-Hexadecane	16	$CH_3(CH_2)_{14}CH_3$

Bilindiği gibi, endüstriyel yağların kimyasal yapısı tam olarak tespit edilememekte ve üretim şartlarından bileşimleri etkilenmektedir. Bu nedenle, saf yağlar kullanarak etken olan parametrelerin net olarak tespiti hedeflenmiştir.

3.1.3. Yüzey Aktif Maddeler

Bu çalışmada, Basf Coop., Washington, NJ. ve Sigma Chemical Coop., Almanya'dan temin edilen noniyonik, anyonik ve katyonik yapıya yüzey aktif maddeler kullanılmıştır. Bu yüzey aktif maddelerin kimyasal özellikleri, yapısal özelliklerine göre gruplandırılmış ve Çizelge 3.3, 3.4 ve 3.5'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Bu Çalışmada Kullanılan Noniyonik Yapılı PPO/PEO Tipi Triblock Co-Polimerlerin Özellikleri

Block co-polymerler	PPO, mol	PEO, mol	M.A., gr/mol
Pluronic L-64	30	26	2900
Pluronic P-104	56	60	5900
Pluronic P-10R8	44	58	4550

Çizelge 3.4. Bu Çalışmada Kullanılan Diğer Noniyonik Yapılı Yüzey Aktif Reaktiflerin Özellikleri

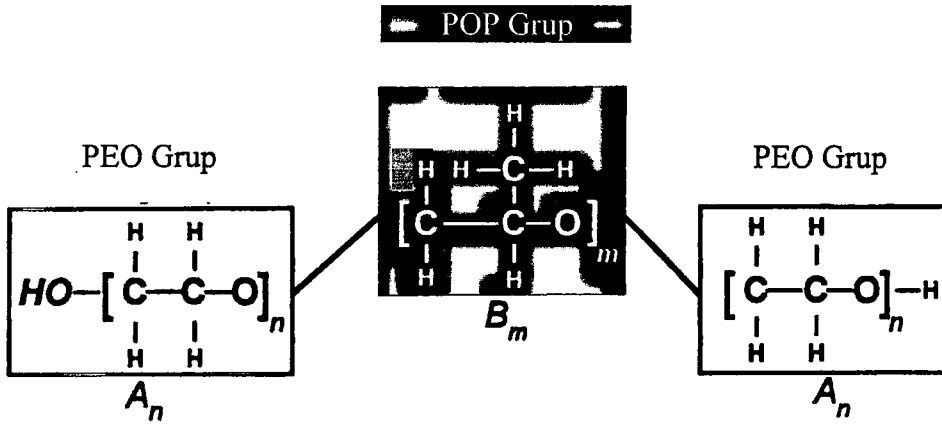
Noniyonik	Kimyasal Formülü	No, n	M.A., gr/mol
Triton N-101	$(C_9 H_{19})C_6 H_4 (OCH_2 CH_2)_n -OH$	10	642
Triton X-114	$(C_8 H_{17})C_6 H_4 (OCH_2 CH_2)_n -OH$	8	558
Triton X-405	$(C_8 H_{17})C_6 H_4 (OCH_2 CH_2)_n -OH$	40	966
POE 10 Lauryl Ether	$C_{12} H_{25}(OCH_2 CH_2)_n OH$	10	626
POE 10 Tridecyl Ether	$C_{13} H_{27}(OCH_2 CH_2)_n OH$	10	796
POE 20 Stearyl Ether	$C_{18} H_{37} (OCH_2 CH_2)_n OH$	20	1150
POE 100 Stearyl Ether	$C_{18} H_{37} (OCH_2 CH_2)_n OH$	100	4670

Çizelge 3.5. Bu Çalışmada Kullanılan İyonik Yapılı Anyonik ve Katyonik Karakterli Yüzey Aktif Maddelerin Özellikleri

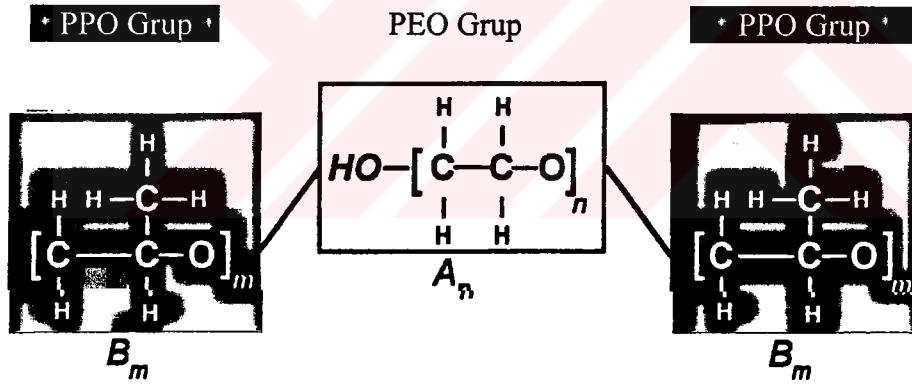
Diğer	Türü	Kimyasal Formülü	M.A.,gr/mol
SodyumDioctylsulfosuccinate	Anyonik	$C_{20} H_{38} O_7 S$	445
Hexadecyltrimethyl Ammonium Chloride	Kasyonik	$C_{19} H_{42} ClN$	320

Bu çalışmada kullanılan noniyonik yapıları PPO/PEO triblock co-polimerlerin, kimyasal açılımları da verilmiştir. Bu tip yüzey aktif maddeler sahip oldukları PPO ve PEO gruplarının şekline göre ikiye ayrılırlar. Ticari adı “Pluronic” olan PEO/PPO/PEO tipi block co-polimerler, su içinde çözülebilen ve propilen oksit zincirine, polietilen oksit zincirlerinin bağlanmasıyla oluşur. (Şekil 3.1.) Pluronic L-64 ve Pluronic P-104, bu gruba girerler. Ticari adı “Pluronic-R” olan PPO/PEO/PPO tipi block co-polimerler ise, yağ içerisinde çözülebilen ve polipropilen oksit zincirinin polyetilen oksit zincirine bağlanmasıyla oluşur. (Şekil 3.2.) Bu çalışmada kullanılan Pluronic 10R-8, bu gruba girer.

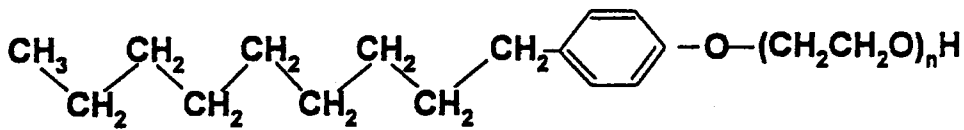
Bunların haricinde, bu çalışmada kullanılan noniyonik yapılı diğer yüzey aktif maddelerin kimyasal açılımları da, buldukları seriyi örneklendirmek amacıyla Şekil 3.3. verilmiştir. Anyonik yapılı yüzey aktif maddenin kimyasal açılımı ise Şekil 3.4.' verilmiştir.



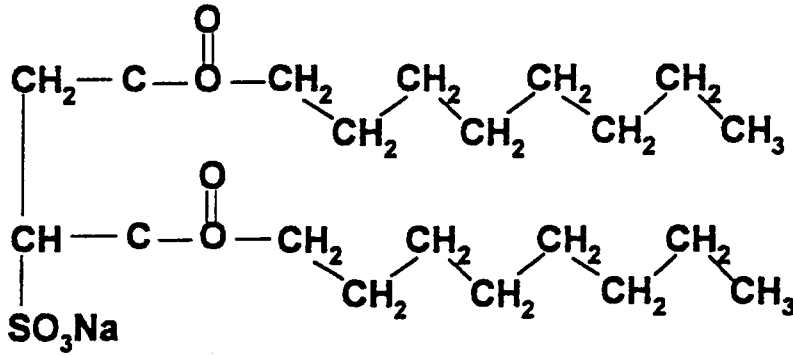
Şekil 3.1. PEO / PPO / PPO Tipi Triblock Co-Polimerler; n=EO Grubunun Sayısı, m=PO Grubunun Sayısı



Şekil 3.2. PPO / PEO / PPO Tipi Triblock Co-Polimerler; m=PO Grubunun Sayısı, n=EO Grubunun Sayısı



Şekil 3.3. Ethoxylated nonly Phenol (Triton N-101); n=EO gruplarının mollerinin



Şekil 3.4. Sodyum Dioctyl Sulfosuccinate (Aerosol – OT)

3.2. Yöntem

3.2.1. Numune Hazırlama İşlemleri

Deneysel çalışmaların tümü, Türkiye Kömür İşletmesi Kurumu GLİ Müessesine bağlı Tunçbilek Bölgesi kömürleriyle yapılmıştır. 20-30 cm boyutunda Tunçbilek bölgesinden temin edilen linyit numunesi öncelikle manuel olarak kırıldıktan sonra dişli merdaneli ve çeneli kırıcılardan geçirilerek tamamı -2 cm boyutunun altına kırılmış ve 250 gr.lık numuneler alınarak torbalanmıştır. Her öğütme işleminden önce torbalanmış haldeki numune, düz merdaneli kırıcıdan geçirilerek -1 mm in altına kırılmış ve sonra öğütme işlemine tabii tutulmuştur.

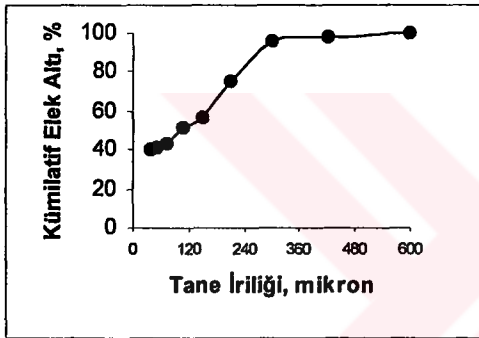
3.2.2. Öğütme Analizleri

Yağ aglomerasyonu çalışmalarında kullanılacak olan -1 mm tane boyutunun altına kırılmış Tunçbilek linyit numunesi, aglomerasyon için en uygun tane iriliğini tespit etmek için, süreye bağlı olarak öğütme analizleri yapılmıştır. Öğütme analizleri için 20 cm çapında 20 cm boyunda laboratuvar tipli bilyalı değirmen kullanılmıştır. Süreye bağlı olarak yapılan öğütme analizlerinde; numune, 8-10-12 ve 16 dakika süre ile 90

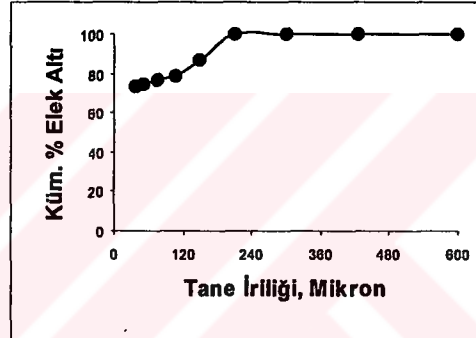
dev/dak değirmen hızında, 8,5 kg şarj ve %50 katı oranında yaş olarak öğütülmüştür. İlk olarak öğütülmüş numunenin 38 μ 'luk elekden yaş olarak elenmiş, -38 μ altı filitrelenerek kurutulmuş, +38 μ üstü ise 105 C° de 1 gün süre ile kurutulduktan sonra 600, 425, 300, 200, 106, 75, 38 μ 'luk elek serisinde kuru olarak elenmiş ve tartımları yapılmıştır.

Ayrıca bilyalı değirmenle çubuklu değirmeni karşılaştırmak açısından 7 kg'lık çubuk şarjı ile 12 dk. süre ile öğütme yapılmıştır.

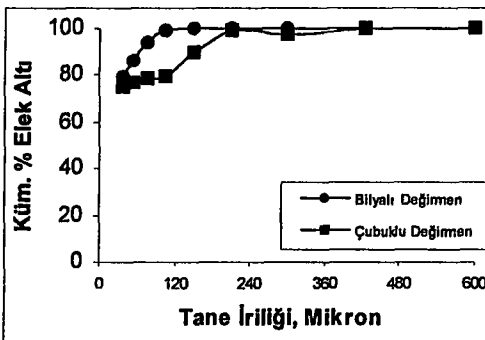
Yapılmış olan elek analizi sonuçlarının kümülatif elek altı eğrileri Şekil 3.5, 3.6., 3.7., ve 3.8.'de verilmiştir.



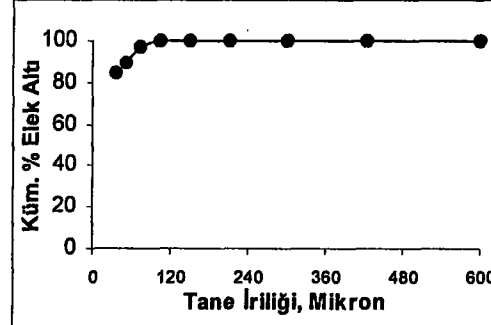
Şekil 3.5. 8 Dakika Öğütme Süresi



Şekil 3.6. 10 Dakika Öğütme Süresi



Şekil 3.7. 12 Dakika Öğütme Süresi

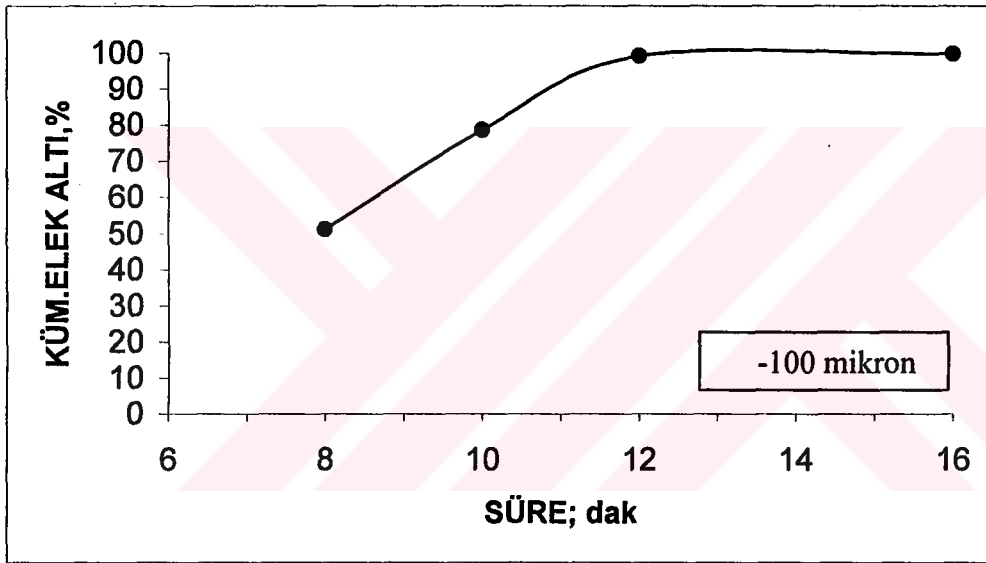


Şekil 3.8. 16 Dakika Öğütme Süresi

Şekil 3.5, 3.6., 3.7., ve 3.8'den yararlanarak, 8 dak. süreli yaş öğütme ile numunenin %95.5'i -300 μ tane boyutunun altına, 10 dak. süreli yaş öğütme ile

numunenin %99.7'si -212μ tane boyutunun altına, 12 dak. süreli yağ öğütme ile numunenin %93.64'ü -75μ tane boyutunun altına, 16 dak. süreli yağ öğütme ile numunenin %84.4'ü -38μ tane boyutunun altına öğütülmüştür. Çubuklu değirmende ise, 12 dak. süreli yağ öğütme ile numunenin %90'ı -150μ tane boyutunun altına öğütülmüştür. 12 dak süreli yağ olarak yapılan bilyalı ve çubuklu değirmenlerin Kümülatif Elek Altı yüzdeleri karşılaştırıldığında bilyalı değirmenin aynı sürede daha fazla öğüdüğü tespit edilmiştir.

-100μ 'nun altında yapılması düşünülen aglomerasyon-flotasyon çalışmaları için en uygun sürenin tespitinde, süreye bağlı Kümülatif % Elek Altı eğrisi çizilmiştir. (Şekil 3.9)

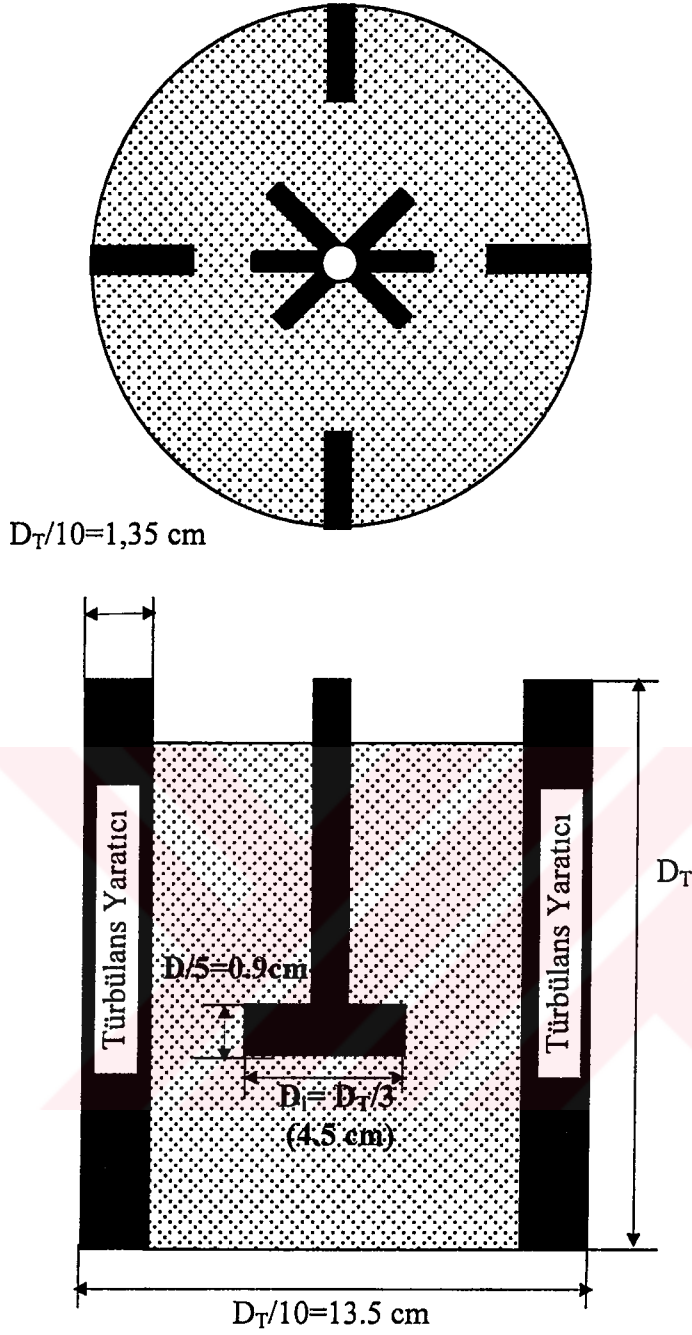


Şekil 3.9. Öğütme Süresine Bağlı Kümülatif Elekaltı Eğrisi (-100μ)

Şekil 3.9'a göre numunenin tamamının -100μ tane boyutunun altına geçtiği optimum süre 11 dak olarak tespit edilmiştir.

3.2.3. Yağ Aglomerasyonu Testleri

Agglomerasyon çalışmaları, IKA EUROSTAR Power digi-visc tipi yüksek devirli karıştırıcı ile 2 litrelik standart selülde yapılmıştır. (Holland & Chapman, 1966) (Şekil 3.10)

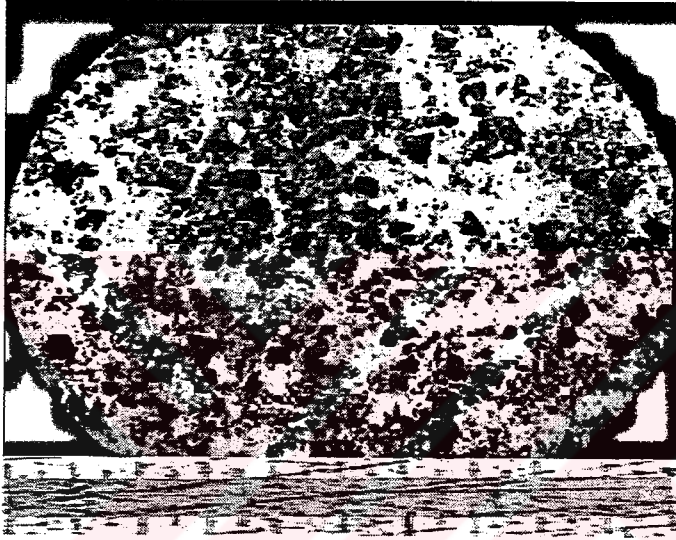


Şekil 3.10. Karıştırma Kabının ve Karıştırıcının Özellikleri

Öncelikle, kömür-su karışımı 1000 rpm devirde 5 dakika süre ile dağıtılmıştır. Aynı zamanda, yüksek devirli bir blender ile, yağ-su karışımı (250ml) 5 dakika süre ile emülsiyeye edilmiştir. Bu karışım, kömür-su karışımının dağıtılmasından sonra ortama ilave edilmiş ve değişik koşullarda aglomerasyon yapılmıştır. Bu koşullar, Bölüm IV’de detaylı olarak tartışılacaktır.

Tüm aglomerasyon çalışmalarında, saf su kullanılmıştır. Ortamın pH'ına bağlı olarak yapılan aglomerasyon deneylerinde; ortamın pH'sı, H₂SO₄ ve NaOH ile ayarlanmış ve her aşamada sabit tutulmuştur.

Aglomerasyon işlemi tamamlandıktan sonra, ortamdaki numune alınarak D.E.Ü.Maden Mühendisliği Bölümünde yer alan Leitz Wetzlar marka mikroskopda incelenmiş ve oluşan aglomeratların mikroaglomeratlar olduğu tespit edilmiştir. Bu ise Şekil 3.11. ve 3.12.'de örneklendirilmiştir. Bu nedenle; aglomerasyon yöntemiyle oluşturulan mikroaglomeratlar flotasyon yöntemi ile kazanılmıştır.



Şekil 3.11. Aglomerasyon Öncesi (Tüvenan)



Şekil 3.12. Aglomerasyon Sonrası

(%10-Dodecane varlığında oluşan mikroaglomeratlar)

3.2.4. Flotasyon Testleri

Tüm flotasyon çalışmalarında, KHD Humboldt Wedag AG tipi flotasyon cihazı kullanılmıştır. Çalışma sonuçlarının kıyaslanabilir olması açısından, iki tür flotasyon çalışması yapılmıştır. Bunlar;

Aglomerasyon ile oluşan mikroaglomeratların flotasyon yöntemi ile kazanılması: Aglomerasyon işlemi tamamlandıktan sonra, numunenin tamamı flotasyon selülüne alınmış, 1 dakika süre ile 1000 dev/dk hızda numune karıştırılmış sonra 600 gr/ton Dowfroth 1012 ilave edilmiş ve 1 dakika süre ile aynı hızda kondisyonlanmıştır. Ardından sisteme hava verilerek köpük oluşturulmuş ve 6 dakika boyunca oluşan köpük alınmıştır.

Tüvenan kömürün sadece flotasyon yöntemi ile kazanılması: Numune flotasyon selülüne alınarak, 5 dakika süre ile 1000 rpm devirde dispersiyona tabi tutulmuştur. Sonra yağ ilave edilmiş ve 5 dakika süre ile aynı hızda karıştırılmış ardından 600 gr/ton Dowfroth 1012 ilave edilerek, 1 dakika süre ile aynı hızda kondisyonlanmıştır. Sisteme hava verilerek, köpük oluşturulmuş ve 6 dakika boyunca oluşan köpük alınmıştır.

Flotasyon ürünleri filtrelenmiş ve kurutulmuştur. Tartımları alınan ürünlerin kül ve nem analizleri yapılmıştır.

Agglomerasyon ve flotasyon aşamasında, tüm cam malzemeler kromik asit ile, aglomerasyon ve flotasyonda kullanılan şeffaf selüller ise sıcak saf su ile temizlenmiştir.

3.2.5. Yüzey Gerilimi Ölçümleri

Yüzey gerilimi ölçümleri, Kruss Dijital Tensiometer K10T marka yüzey gerilimi cihazında halka (ring) metodu kullanılarak yapılmıştır. Yüzey gerilimi ölçüm cihazı, ölçümü yapılacak sıvının yüzeyine paralel olacak şekilde yerleştirilen kusursuz bir geometri ile asılı duran platin kaplı daire şeklinde bir halkadan ibarettir. Halka,

yavaşça kap içerisindeki durgun sıvı yüzeyine kadar indirilir ve sıvı yüzeyi ile temas geçtiği an halkanın hareketi otomatik olarak durdurulur. Hemen ardından, halka, cihaz tarafından tekrar geri çekilmeye başlar ve sıvıdan ayrıldığı noktada, sıvının halka üzerinde yarattığı gerilim okunur.

Yapılmış olan tüm yüzey gerilimi çalışmalarında, cam malzemelerin temizliği kromok asitle yapılmış ve her ölçümden önce saf suyun yüzey gerilimi (72 dyn/cm) baz alınarak ölçümler kontrollü olarak tamamlanmıştır. Her sıvının yüzey gerilimi ölçümü en az üç defa tekrarlanmış ve her ölçüm 21°C sabit sıcaklıkta yapılmıştır.

3.2.6. Kontak Açısı Ölçümleri

Ölçümler, kömür/hava/su sisteminde polyester içine alınan düzgün ve pürüzsüz kömür yüzeyi üzerine sıvının damlatılması ile sessile drop yöntemi kullanılarak yapılmıştır.

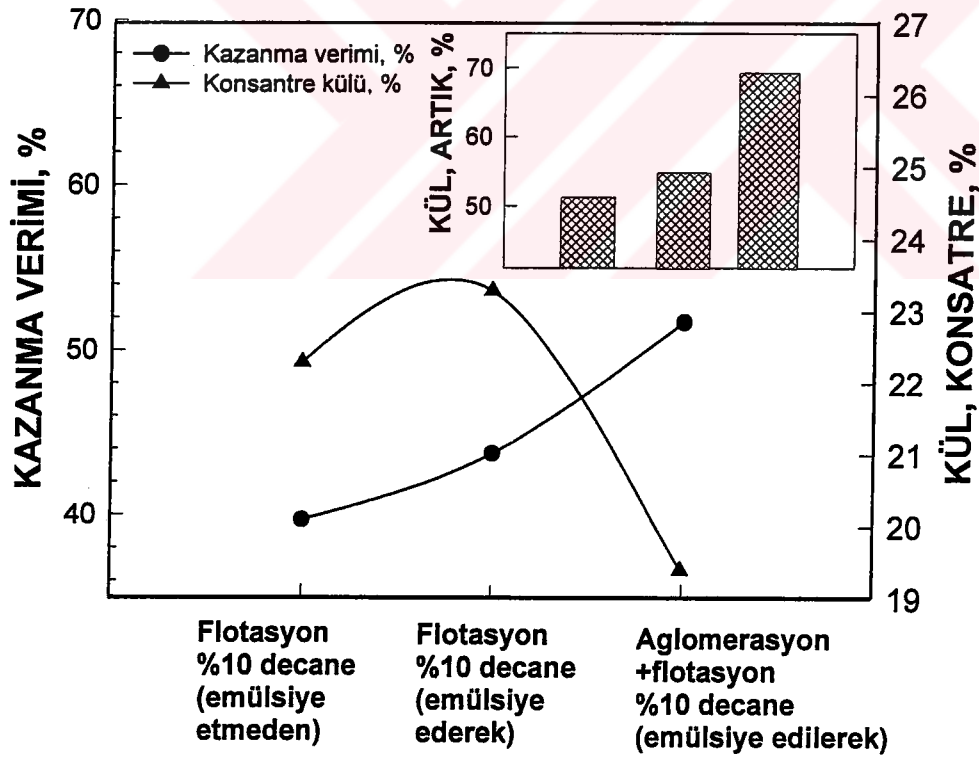
Kontak açısı ölçümleri için gerekli olan kömür numunesi; piritin, diğer mineral maddelerin ve bağlı tanelerinin olmadığı, çatlaksız kompakt bir yüzeyden özenle seçilmiştir. Kömür yüzeyi, parlatma işlemi esnasında bir dizi işlemden geçirilmiştir. Öncelikle, iri su zımparası ile, kömür yüzeyi ölçüm yapılacak yüzeye paralel ve düzgün bir konuma getirildikten sonra en ince su zımparasıyla dönen bir disk üzerinde yüzeydeki pürüzlülük kaba olarak temizlenmiştir. Ardından, daha temiz bir yüzey elde etmek için, bu işlem için özel olarak hazırlanmış çok ince boyutlu malzeme ile 20'şer dakika boyunca sulu ortamda parlatılma işlemi yapılarak, ölçüm yapılabilecek konuma getirilmiştir. Parlatılmış numune üzerindeki özel malzeme taneciklerini uzaklaştırmak amacıyla, saf su ile dikkatlice yıkanmış ve havası alınmış bir desikatörde muhafaza edilmiştir. Çok temiz bir yüzeye sahip olan kömür numunesi her ölçümden önce daha taze ve temiz bir yüzey elde etmek için 10 dakika boyunca en ince malzeme ile tekrar parlatılmıştır. Damlalar Gilmont micro-şırınga ile oluşturulmuştur. Yüzeyi doğru temsil edebilmesi amacıyla, ölçümler yaklaşık 20 adet damla ile yapılmıştır. Her bir damlanın, katı yüzeyiyle yapmış olduğu açı Goniometer mikroskobu ile ölçülmüştür.

BÖLÜM IV

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Aglomerasyon-Flotasyon Çalışmaları

Öncelikle bu çalışmada; -100 µm tane boyutunun altındaki Tunçbilek linyit numunesinin %10 katı konsantrasyonunda, kömürün doğal pH ortamında (pH=6.5) yapılan aglomerasyon-flotasyon ile klasik flotasyon yöntemi kıyaslanmıştır.



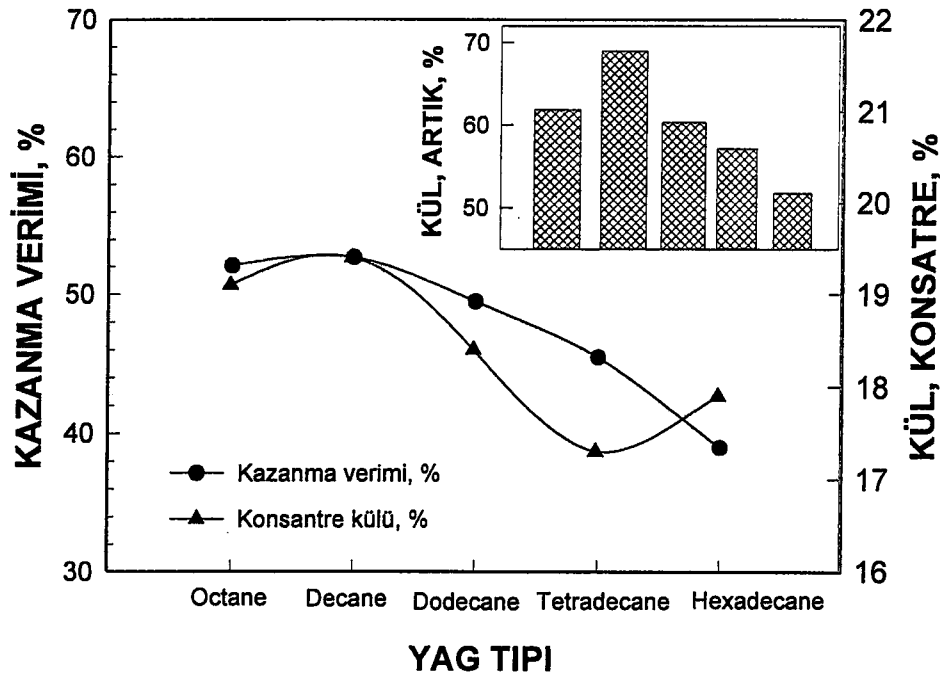
Şekil 4.1. Aglomerasyon-Flotasyon İle Klasik Flotasyon Yönteminin Kıyaslanması

Çalışmada, katı oranına göre %10-Decane kullanılmış, aglomerasyon-flotasyon yönteminde, emülsiyeye ederek, flotasyon yönteminde ise hem emülsiyeye ederek hem de emülsiyeye etmeden direkt olarak ortama ilave edilmiştir. Flotasyon, Bölüm II'de bahsedildiği şekilde yapılmıştır. Aglomerasyon-flotasyon yönteminde ise, katı-su karışımı 1000 rpm devirde 5 dakika süre ile dağıtıldıktan sonra 1000 rpm devirde 10 dakika süre ile karıştırılarak aglomerasyon işlemi tamamlanmış, ardından Bölüm II'de bahsedildiği şekilde flotasyona tabii tutulmuştur.

Şekil 4.1'den de görüldüğü gibi, aglomerasyon-flotasyon yöntemi en yüksek kazanma verimini (%51.7) ve en düşük kül oranını (%19.4) vermiştir. Flotasyonda yağın emülsiyeye edilerek verildiği durumda ise, kazanma verimi % 43.7, konsantre kül oranı %23.3 olmuştur. Ancak, yağın emülsiyeye edilmeden direk verildiği durumda, konsantre kül oranları birbirine oldukça yakınken (yaklaşık %23), kazanma verimi yaklaşık %40'a düşmüştür. Ancak yağın emülsiyeye edilerek ilave edilmesi, flotasyonda kazanma verimini yükselttiğini göstermiştir. Bu durum, yağın su içerisinde dağıtılması (emülsiyeye edilmesi) ile yağın daha küçük damlacıklar haline gelmesiyle açıklanabilir. Bu durumda, kömür tanelerinin yağ damlacıklarıyla ve birbirleriyle karşılaşma ve çarpışma ihtimallerinin dolayısıyla yapışma olasılıklarının arttığı söylenebilir.

4.1.1. Yağ Tipinin Etkisi

Bu çalışmada, Octane (C_8H_{17}), Decane ($C_{10}H_{21}$), Dodecane ($C_{12}H_{25}$), Tetradecane ($C_{14}H_{29}$) ve Hexadecane ($C_{16}H_{33}$) olarak adlandırılan belirli karbon sayılarına sahip hidrokarbon tipi, %99 saflıkta spesifik yağlar kullanılmış ve bu yağların karbon sayılarının aglomerasyon-flotasyon yöntemine etkileri araştırılmıştır. Kömür-su karışımı, 1000 rpm hızda 5 dakika süre ile dağıtılmış, sonra %10 yağ ilave edilerek 1000 rpm hızda 10 dakika süre ile karıştırılmıştır. Oluşan mikroaglomeratlar flotasyonla kazanılmış, konsantre ve artık tartılmış, kurutulmuş ve analizleri yapılmıştır.



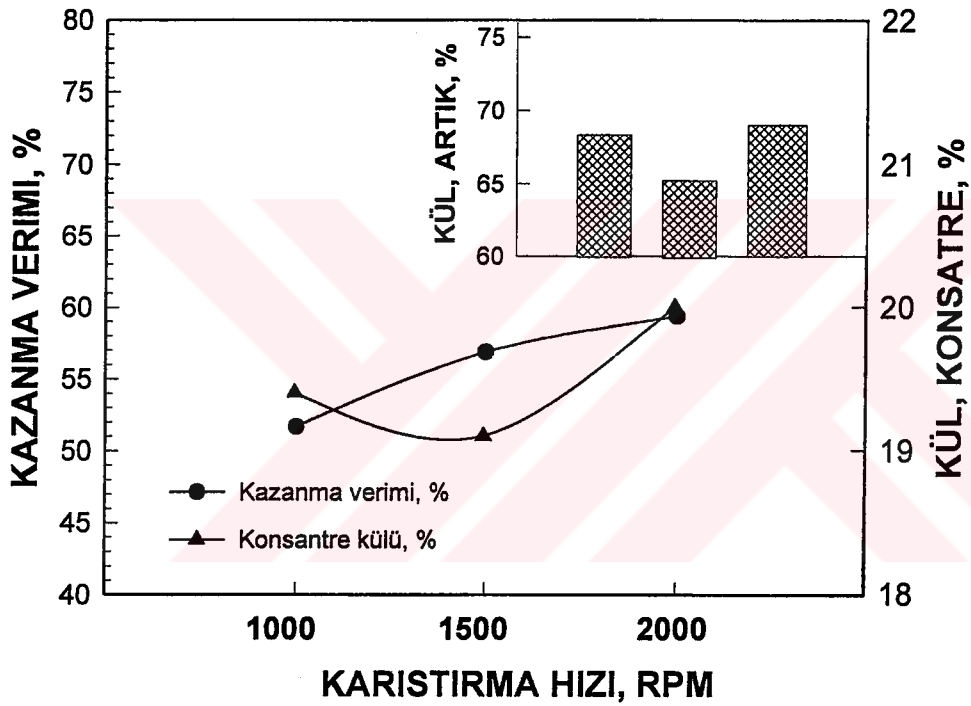
Şekil 4.2. Yağ Tipinin Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi

(Taneir:-100 μ , %-K:%10, pH:Doğal, Yağ Mik:%10, K.Hızı:1000 rpm, K.Süresi:10 dk)

Yapılan analizler sonucunda; Şekil 4.2’de görüldüğü gibi, kullanılan yağların karbon sayısı arttıkça kazanma veriminde bir azalma olmuştur. Bu yağların kazanma verimleri, yaklaşık %39-52 arasındadır. Konsantrenin kül oranı ise %17-19.5 arasındadır. Ancak, konsantrenin kül oranında, Tetradecane ($C_{14}H_{27}$)’a kadar bir azalma (%17.26), sonra bir artma olmuştur. Artığın kül oranları ise %50-68 arasında değişmektedir. Şekil 4.2’den görüldüğü gibi, Octane, Decane ve Dodecane kazanma verimi ve konsantre külü açısından birbirlerine yakın sonuçlar vermiştir. Ancak, artığın kül oranı (%67.73) göz önüne alındığında, Decane’nin en iyi sonucu verdiği tespit edilmiştir. Kazanma verimlerinin, yağların karbon sayılarının artmasıyla azaldığı tespit edilmiştir. Bu, yağların karbon sayısının artması ile vizkozitelerinin de artıyor olmasıyla açıklanabilir. Yağların artan vizkoziteleri, yağın emülsiyeye edilmesiyle dahi, küçük damlacıklar haline getirilemesinin zorluğuna ve dolayısıyla kömür yüzeyinde yayılma kabiliyetlerinin azalmasına, kömür yüzeyindeki gözeneklere nüfuz edememesine ve kömür taneciklerinin birbirine bağlanıp, aglomerat oluşturulmasına neden olacağı söylenebilir.

4.1.2. Karıştırma Hızının Etkisi

Bu çalışmada, karıştırma hızının aglomerasyon-flotasyon yöntemine etkisi araştırılmıştır. Katı-sıvı karışımı, 1000 rpm hızda 5 dakika süre ile dağıtılmış sonra %10-Decane ilave edilerek, 1000-1500-2000 rpm devirlerde ayrı ayrı aglomerasyon çalışmaları yapılmıştır. Oluşan mikroaglomeratlar, flotasyonla kazanılmış, konsantre ve artık tartılmış, kurutulmuş ve analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.3. Karıştırma Hızının Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi

(Taneır.:100 μ , %-K:%10, pH:Doğal, Yağ Mik:%10, Yağ Tipi:Decane, K.Süresi:10 dk)

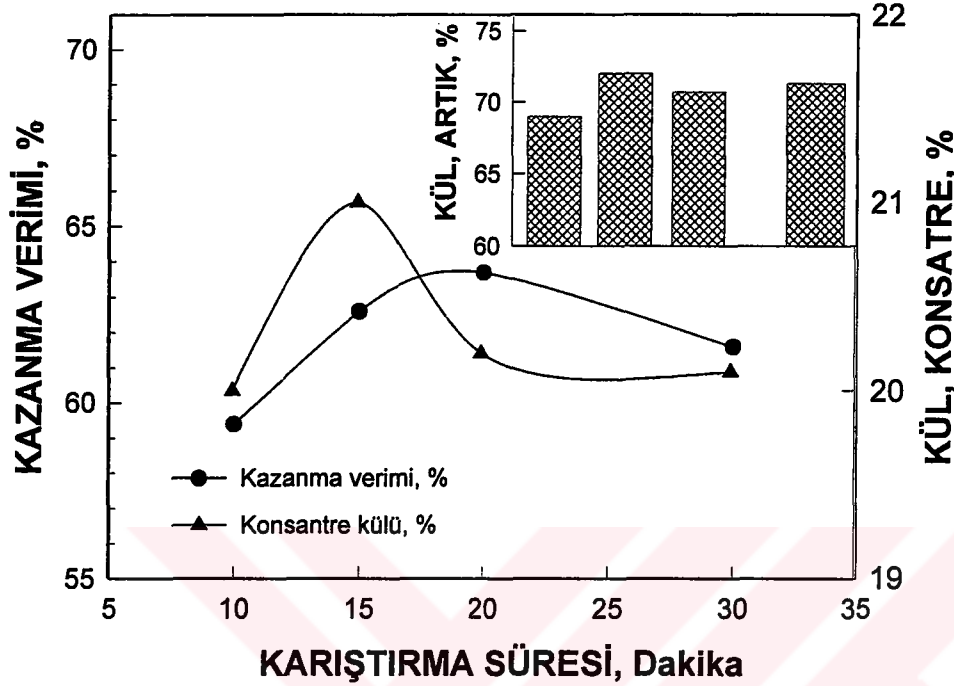
Yapılan analizler sonucunda, Şekil 4.3.'de görüldüğü gibi, karıştırma hızı arttıkça, kazanma verimi de artmıştır. Kazanma verimleri yaklaşık %51-59 arasında değişmektedir. Konsantrenin kül oranları ise %19-20 arasında birbirine yakın sonuçlar vermektedir. Artığın kül oranları ise, %64-68.5 arasındadır. Bu sonuçlara göre; 2000 rpm karıştırma hızı, kazanma verimi, konsantrenin ve artığın kül oranları

açısından, en uygun hızdır. Bunun nedeni olarak ise, bu hızda yağ damlacıkları ile kömür taneciklerinin, çarpışma olasılığının arttığı söylenebilir.

4.1.3. Karıştırma Süresinin Etkisi

Bu çalışma, aglomerasyon aşamasındaki karıştırma süresinin aglomerasyon-flotasyon yöntemine etkisini tespit etmek amacıyla yapılmıştır. Çalışmada, kömür-su karışımı 5 dakika süre ile 1000rpm hızda dağıtılmış, ardından 2000 rpm hızda süreye bağlı olarak, 10-15-20 ve 30 dakika süre ile aglomerasyon işlemine tabii tutulmuştur. Oluşan mikroaglomeratlar flotasyonla kazanılmış, konsantre ve artık tartılmış, kurutulmuş ve analizleri yapılmıştır.

Süreye bağlı olarak yapılan aglomerasyon-flotasyon çalışmaları sonucunda; kazanma verimleri yaklaşık %59-64 arasında, konsantre kül oranları yaklaşık %20-21 arasında, artığın kül oranları ise yaklaşık %68-71 arasında değişmektedir. Şekil 4.4'den görüldüğü gibi 20 dakikaya kadar kazanma verimlerinin arttığı (%63.7) ancak, sürenin daha da artması ile azaldığı (%59.4) görülmektedir. Konsantrenin kül oranları, birbirlerine oldukça yakın sonuçlar vermektedir. Artığın kül oranları ise 15 dakika aglomerasyon süresinde en yüksek değerdedir. (%71.4) Bu sonuçlara göre, 15 dakika süreli karıştırma hızı tercih edilmektedir. Bu sonuçlar, yüksek karıştırma hızlarında belirli bir süre sonra daha fazla aglomerat oluşmadığını veya oluşan mikroaglomeratların da parçalandığı görüşüyle açıklanabilir.



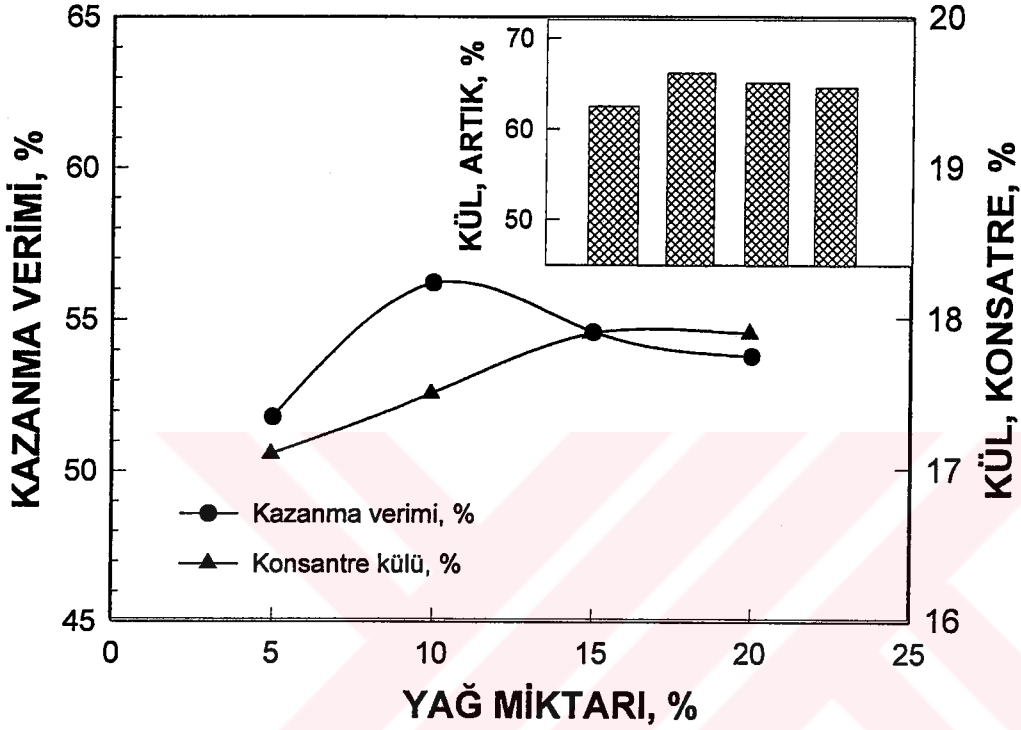
Şekil 4.4. Karıştırma Süresinin Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi
(Taneİr:-100 μ , %-K:%10, pH:Doğal, Yağ Mik:%10, Y. Tipi:Decane, K.Hızı:2000rpm)

4.1.4. Yağ Miktarının Etkisi

Agglomerasyon da ortama ilave edilen yağın miktarının, oluşan aglomeratların şeklini ve yapısını belirlemesi açısından oldukça önemli bir parametre olduğu daha önceki bölümlerde vurgulanmıştır. Ancak, linyit gibi düşük kaliteli kömürlerin, doğal hidrofobik özellikleri düşüktür. Hatta, daha çok hidrofilik olma eğilimi göstermektedirler. Düşük kaliteli kömürlerin bu özellikleri, yağ sarıyatını artırmaktadır. Ancak, kullanılan yağın maliyeti, yöntemin maliyetini de belirlediği için oldukça kritik bir parametredir.

En uygun yağ miktarının tespiti çalışmalarında, katı-sıvı karışımı öncelikle 1000 rpm hızda 5 dakika süre ile dağıtılmış, sonra sırasıyla %5- %10- %15- %20

oranında decane ilave edilerek 2000 rpm karıştırma hızında 15 dakika süre ile karıştırılmıştır. Oluşan mikroaglomeratlar flotasyonla kazanılmış, konsantre ve artık tartılmış, kurutulmuş ve analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.5. Yağ Miktarının Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi

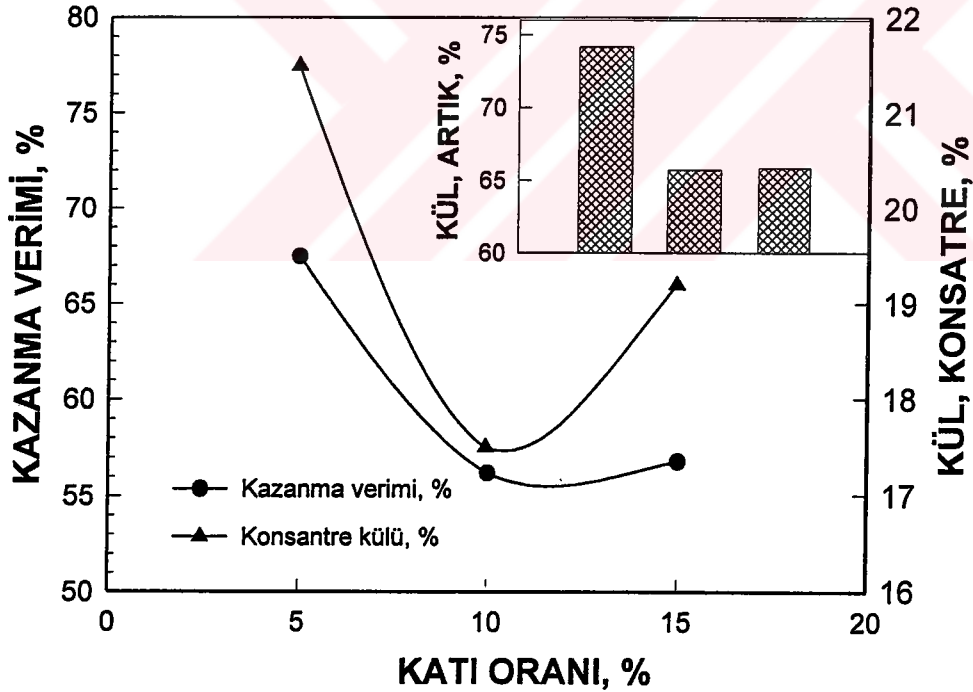
(Taneir:-100 μ , %-K:%10, pH:Doğal,Y.Tipi:Decane, K.Hızı:2000rpm, K Süresi=15Dk)

Kazanma verimleri yaklaşık %52-56 arasında, konsantre kül oranları yaklaşık %17-18 arasında, artık külleri ise %61-65 arasında değişmektedir. Şekil 4.5’de görüldüğü gibi kazanma verimi %10 yağ miktarına kadar artmış (%56.21) ancak yağ miktarı arttıkça azalmıştır. Konsantre kül oranlarında ise yağ miktarındaki artışa paralel bir artış söz konusu olmasına rağmen, birbirine yakın sonuçlar vermiştir. Artığın kül oranları ise %10 Decane ilavesinde en yüksek (% 65) değer elde edilmiştir. Yağ miktarına bağlı aglomerasyon-flotasyon çalışmalarında, %10 Decane’in ilavesi iyi sonuç vermiştir. Yağ miktarı artışının aglomerasyon-flotasyon yönteminde kazanma verimini ve kül oranları açısından olumlu yönde çok fazla

etkilememesinin nedeni kullanılan kömür numunesinin hidrofilik karakterinden dolayı olduğu söylenebilir.

4.1.5.Katı Oranının Etkisi

Yağ aglomerasyonu yönteminde, ortamın katı yüzdesinin tespit edilmesi ortamdaki katı taneciklerin miktarı ile yağ damlacıklarının miktarı arasındaki bağlantı, yöntemin mekanizmasına etkisinin tespit edilmesi için oldukça önemli bir parametredir. Bu amaçla katı-su karışımı, 1000 rpm hızda 5 dakika süre ile dağıtılmış, sonra %10-Decane ilave edilerek, 2000 rpm. karıştırma hızında 15 dakika süre ile karıştırılmıştır. Tüm bu işlemler %5-10 ve 15-Katı oranları için yapılmıştır. Oluşan mikroaglomeratlar flotasyonla kazanılmış, tartılmış, kurutulmuş ve analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.6. Katı Oranının Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi

(Taneİr:-100µ,, pH:Doğal,Y.Tipi:Decane,Y.Mik.:%10,K.Hızı:2000rpm, K Süresi=15Dk)

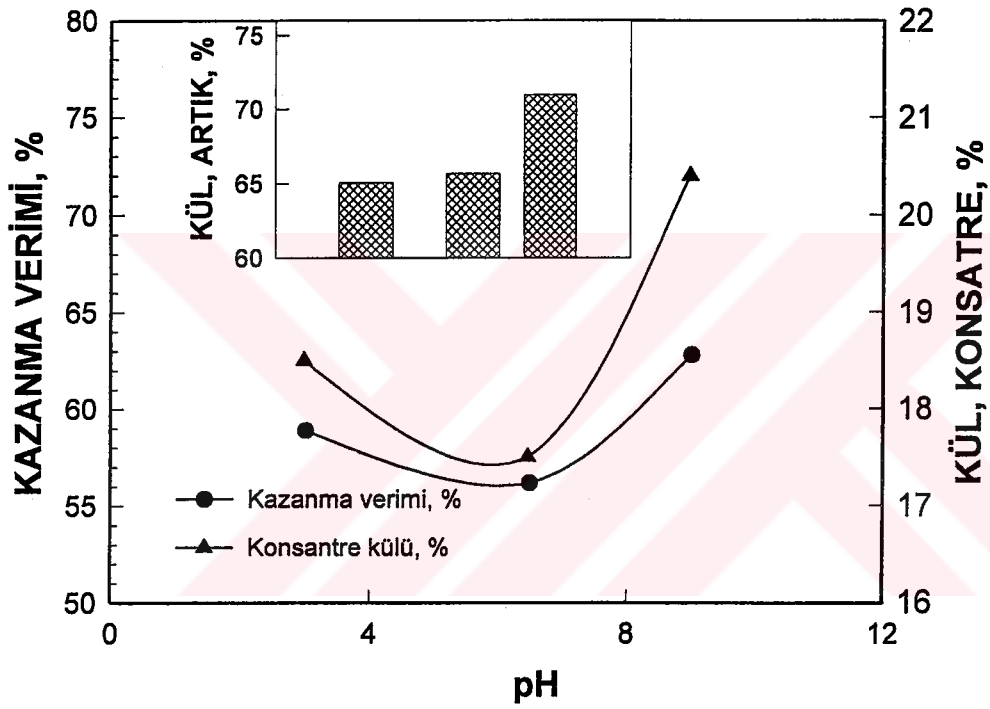
Şekil 4.6.'dan da görüleceği gibi, pulpün katı oranı, %5 iken %67,5 oranında kazanma verimiyle en yüksek değerdedir. %10-Katı oranına kadar bu değer azalmış (56.2), ancak %10-Katı oranından sonra sabit değere ulaşmıştır.(%56.8) Konsantrenin kül oranları ise, %5-Katı oranında oldukça yüksektir.(%21.5) %5-Katı oranında konsantre kazanma verimi ve konsantre külünün yüksek olmasının nedeni şu şekilde izah edilebilir.Bu konsantrasyon, tanelerin serbest halde bulunduğu, yarı akışkan bir ortamdır. Küçük damlacıklar halinde dağılmış yağın bu ortamda serbest halde dolaşması beklenir. Bu durumda, serbest ve bağlı tanelerin birbirleri ve yağ damlaları ile çarpışıp yapışma ihtimallerinin artacağı söylenebilir. Pulpün %15-Katı oranında ise kazanma veriminin sabit olması, ancak konsantredeki kül oranının yüksek olması (%19.2), oluşan aglomeratların arasına ince boyutlu mineral tanelerinin hapsedilmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Tüm bu sonuçlar göz önüne alındığında; pulpün %10-Katı oranı, %56.2 kazanma verimi, %17.5 konsantre külü ve %65.1 artık külü ile en uygun katı oranıdır.

4.1.6. Ortam pH'sının Etkisi

Bu çalışmada, ortam pH'sının aglomerasyon mekanizmasına etkisini tespit etmek amacıyla yapılmıştır. Bu çalışmada, öncelikle Tunçbilek linyit kömürün değişik pH oranlarında yüzey şarjının sıfır olduğu noktayı tespit etmek amacıyla basit bir çalışma yapılmış, kabaca bir fikir elde edilmiştir.

Beherler içerisine koyulan saf su ile hacimsel olarak miktarın %1'i oranında -50µ altına öğütülmüş numunenin pH'sı 2-4-6-8-10-12 aralıklarında ayarlanmış, 10 dakika süre ile manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve süreye bağlı olarak çökme hızları gözlenmiştir. Öncelikli olarak kömürün saf su içerisindeki doğal pH'sının pH=6,5 civarında olduğu saptanmış ardından şarjın sıfır olduğu noktanın (p.z.c) yani çökmenin hızlı gerçekleştiği pH aralığının pH=2-3 civarında olduğu gözlenmiştir. Bu gözlem kömür yüzeyinin şarjı açısından kaba fakat yüzeyin negatif şarja sahip olduğunun tespiti açısından oldukça önemli bir fikir vermiştir.

Çalışmaların ikinci aşamasında, ortam pH'sının aglomerasyon şartlarındaki etkisi incelenmiştir. Çalışmalar, %10-Katı oranına sahip ortam, pH=3-6,5 (doğal)-9 civarındaki pH'larında, öncelikle 1000 rpm devirde 5 dakika dağıtılmış, ardından %10 Decane ilave edilerek 5 dakika süre ile 2000 rpm devirde 15 dakika süre ile karıştırılarak aglomerasyon işlemleri tamamlanmıştır. Oluşan mikroaglomeratlar flotasyonla kazanılmış, konsantre ve artık tartılmış, kurutulmuş ve analizleri yapılmıştır.



Şekil 4.7. Ortam pH'sının Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi

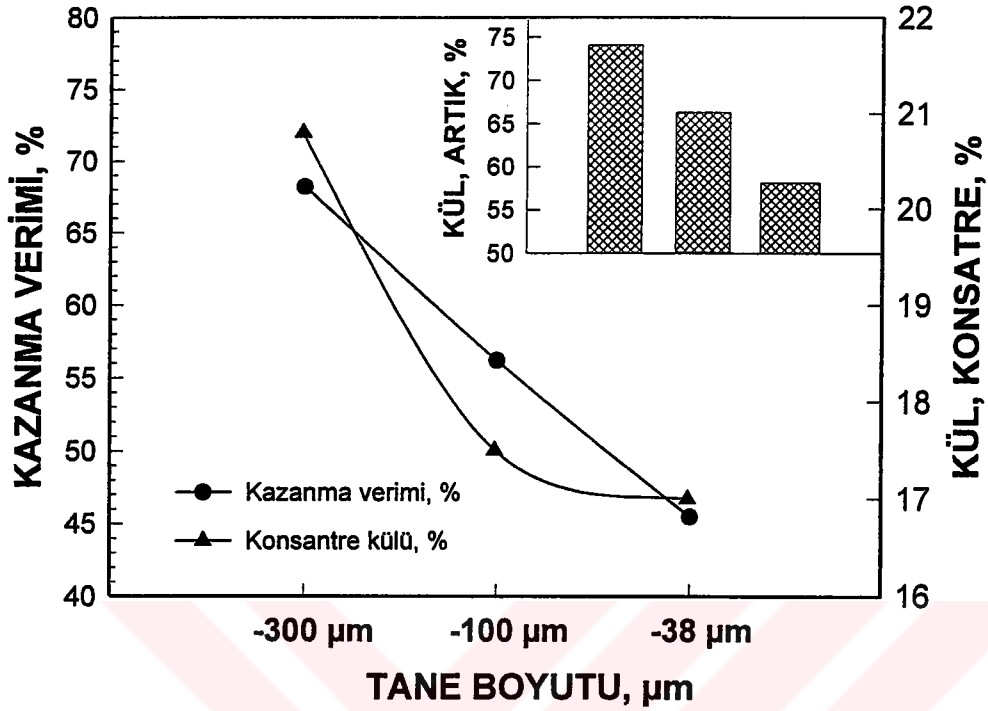
(Taneir:-100 μ , Y.Tipi:Decane, Y.Mik.:%10, K.Hızı:2000rpm, K Süresi=15Dk)

Şekil 4.7.'de görüldüğü gibi, kazanma verimleri yaklaşık %56-63 arasında, konsantre kül oranı %17-21 oranında, artığın kül oranı ise %64-71 arasında değişmiştir. Bu sonuçlara göre, en yüksek kazanma verimi pH=9 ortamında %62.83 kazanma verimi ile %20.39 konsantre kül oranı ve %70.41 artık verimi ile sağlanmıştır.

4.1.7. Tane Boyutunun Etkisi

Bu çalışma aglomerasyon–flotasyon koşullarında en uygun tane iriliğinin tespiti amacıyla yapılmıştır. Çalışmada, süreye bağlı öğütme analizlerine dayanarak 8 dakika öğütme süresi ile %95.50’si -300 μ m, 11 dakika öğütme süresi ile %95’i -100 μ m, 16 dakika öğütme süresi ile %84.4’ü -38 μ m altı tane iriliklerine öğütülen Tunçbilek linyit numunesi, %10 katı oranında, doğal pH ortamında, öncelikle tanelerin pülp içindeki dağılımını sağlamak amacıyla 10 dakika süre ile 1000 rpm hızda karıştırılmıştır. Sonra, %10-Decane ilave edilerek 2000 rpm hızda 15 dakika süre sonunda aglomerasyon işlemi tamamlanmıştır. Oluşan mikroaglomeratlar, flotasyonla kazanılmış, konsantre ve artık tartılmış, kurutulmuş ve analizleri yapılmıştır.

Şekil 4.8’den, tane boyutunun aglomerasyon-flotasyon yöntemine etkisi görülmektedir. Kazanma verimleri, %45-68 arasında değişirken, kazanma verimlerinde, tane iriliği azaldıkça doğrusal bir azalmanın olduğu ancak en yüksek kazanma verimini -300 μ altı tane boyutunun verdiği saptanmıştır. Konsantrenin kül oranları %17-21 arasında artığın kül oranı ise %56-73 arasında değişmektedir. Tane iriliğinin azalmasıyla, konsantre küllerinde de bir azalma olduğu görülmüştür. Bu, tane boyutunun azalması ile serbest tane miktarının artıyor olmasıyla açıklanabilir. Ancak, -300 μ m tane iriliğinin altındaki numune daha fazla bağlı tane içermesine rağmen, tane boyutu itibariyle bu tane iriliğindeki kömürün flotasyon koşullarında da optimum sonuç vermesi nedeniyle kazanma veriminin yüksek olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 4.8. Tane Boyutunun Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi
(%Katı:%10,Y.Tipi:Decane,Yağ Mik:%10,pH:Doğal,K.Hızı:2000rpm, K Süresi=15Dk)

Ancak, -38µm tane boyutu ile yapılan aglomerasyon-flotasyon çalışmasında %45.50 konsantre kazanma verimi, %17 konsantre külü ve %57 artık külü elde edilmiştir. -100µm tane boyutu ile yapılan aglomerasyon-flotasyon çalışmalarında ise, %56 konsantre kazanma verimi, %17 konsantre külü ve %65 artık külü elde edilmiştir. Bu sonuçlar, tane boyutunun çok incilmesi ile yöntemi kazanma verimi açısından olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir.

4.2. Yüzey Aktif Maddelerin Varlığında Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemi

Bu çalışmada PPO/PEO türü triblock co-polimerler (noniyonik) Pluronic L-64, Pluronic P-104, Pluronic 10R-8 ve iyonik özellik gösteren Dioctylsulfouccinate (anyonik) ve hexadecyltrimethylammanium chloride'in (katyonik) aglomerasyon-flotasyon yöntemine etkileri araştırılmıştır.

Tüm aglomerasyon-flotasyon çalışmaları, $-100 \mu\text{m}$ tane iriliğine sahip numune ile %10-katı konsantrasyonunda yapılmıştır. Öncelikle, 1000 rpm hızda 5 dakika süre ile dağıtılmış ve sonra 15 dakika süre ile 2000rpm hızda aglomere edilmiştir. Devamındaki flotasyon işleminde ise 600gr/ton Dowfroth-1012 yardımıyla 6 dakika süreyle temiz kömür kazanılmış, filtrelenmiş, kurutulmuş, tartılmış ve analizleri yapılmıştır.

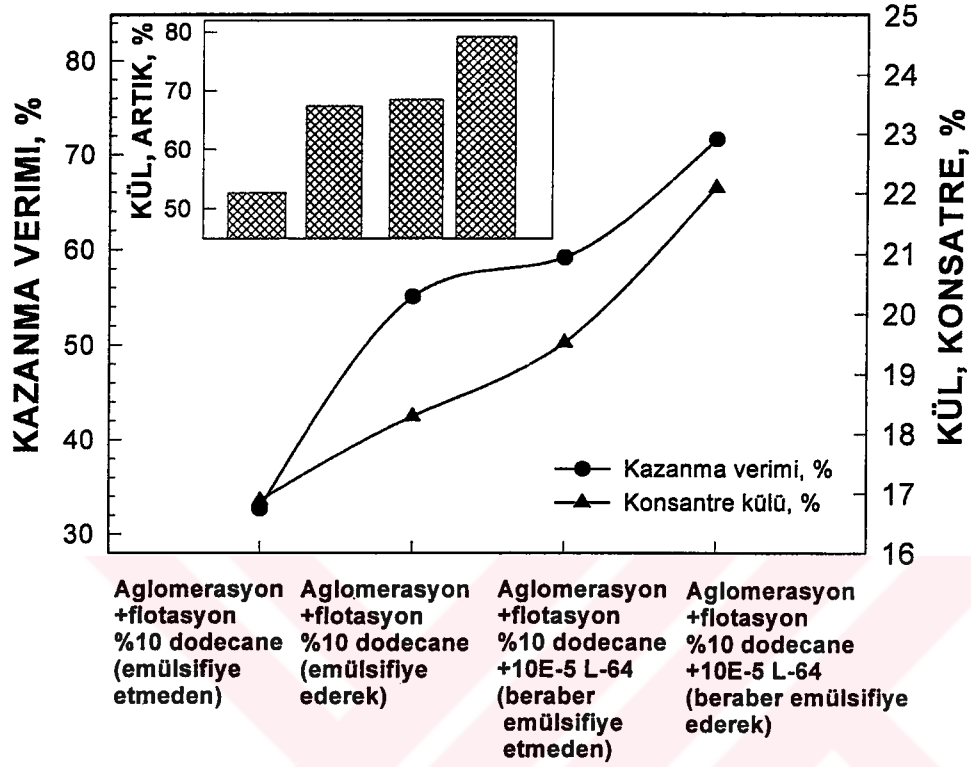
Yüzey aktif maddelerle yapılmış olan tüm aglomerasyon-flotasyon çalışmaları, Dodecane ile yapılmıştır. Öncelikle, kömür miktarına göre %10 Dodecane, emülsiyeye etmeden direkt olarak ve su içerisinde emülsiyeye ederek, iki farklı şekilde ortama verilmiştir.

Şekil 4.9'dan da görüldüğü gibi, yağın ortama emülsiyeye edilerek verilmesi durumunda, emülsiyeye edilmeden ortama verilmesi durumuna göre, kazanma verimi, %32.7'den %55.1'e, konsantrenin kül oranı %16.9'dan %18.3, artığın kül oranı ise %49.7'den %64.6'a çıkmıştır.

Ardından, % 10 Dodecane'in yüzey aktif maddelerle ilave edilmiş şekli araştırılmıştır. %10 Dodecane ile 1×10^{-5} M Pluronic L-64 ortama iki farklı şekilde verilmiştir. Birinci durumda, aynı anda ve hiç bir işleme tabi tutulmadan direkt olarak, ikinci durumda ise emülsiyeye edilerek verilmiştir.

Şekil 4.9'dan görülebileceği gibi, ikinci durumda kazanma verimi, birinci duruma göre %59.17'den %71.6, konsantrenin kül oranı %19.5'dan %22.1 ve artığın kül oranı ise %66.9'dan %77 çıkmıştır.

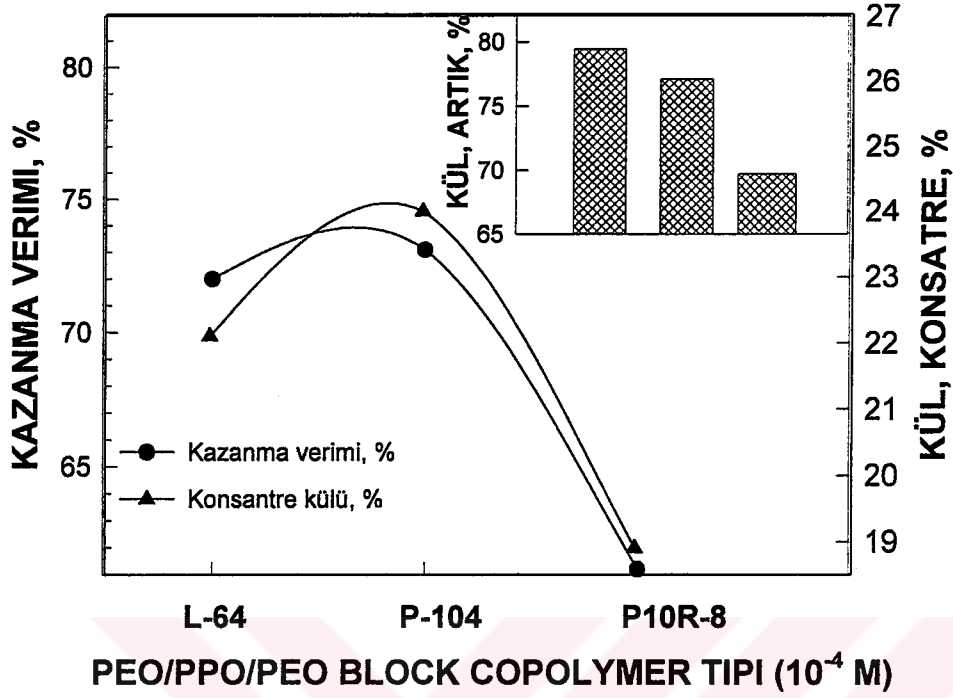
Şekil 4.9' daki tüm şartlar ve eğrileri incelendiğinde, yağın ve beraberinde yüzey aktif maddenin emülsiyeye edilerek ortama verilmesi, kazanma verimi açısından ortamı iyileştirdiği ancak konsantre kül oranını yükselttiği sonucunu ortaya çıkartmaktadır. Kazanma veriminin artması, yağın su içerisinde daha iyi emülsiyeye edilmesiyle sağlanırken, kül oranının yükselmesi bağlı tanelerin de aglomere olmasından veya aglomere olan kömür taneleri arasına serbest haldeki gang tanelerinin hapsolmesiyle açıklanabilir. Bununla ilgili çalışmalar aşağıda verilmektedir.



Şekil 4.9. %10 Dodecane ve Beraberinde Verilen Yüzey Aktif Maddenin Veriliş Şeklinin Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi

4.2.1. PPO/PEO Tipi Triblock Co-Polimerlerin Etkisi

Bu çalışmada, Pluronic L-64, Pluronic P-104, Pluronic 10R-8'in, 10^{-4} M konsantrasyonlarında kazanma verimine, konsantrenin ve artığın külüne etkisi araştırılmıştır. Çalışmalar, kömürün doğal pH ortamında (pH=6.5) yapılmış ve kömür miktarına göre % 10 Dodecane kullanılmıştır. 10^{-4} M konsantrasyona sahip olan yüzey aktif maddeler ise, %10-Dodecane ile beraber emülsiyeye edilerek aglomerasyon aşamasında ortama verilmiştir.

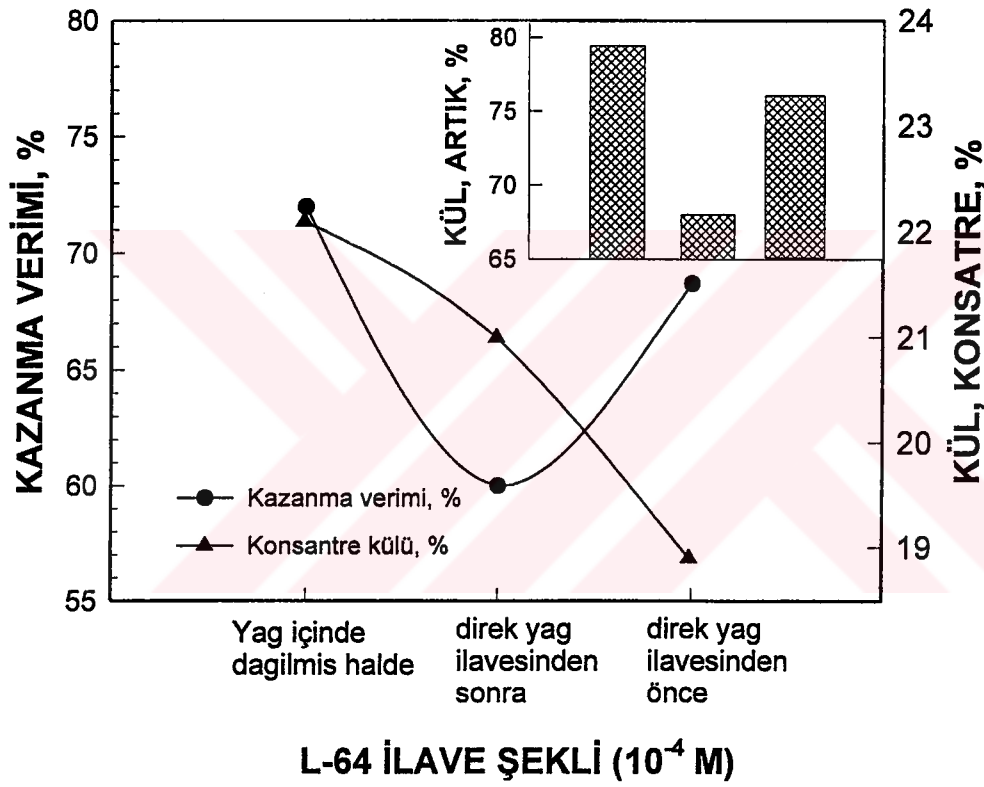


Şekil 4.10. PPO/PEO tipi Block Co-Polimerlerin Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi

Şekil 4.10'dan görüldüğü gibi kazanma verimleri yaklaşık %60-73 arasında, temiz kömürün külü %18-24 arasında, artığın külü ise, %68-79 arasında değişmektedir. PEO/PEO/PEO tipi Pluronic L-64 ve Pluronic P-104, konsantrenin kazanımını oldukça etkilemişlerdir. Aynı yapısal özelliğe sahip ancak, molekül ağırlıkları farklı olan bu iki yüzey aktif madde kazanma verimi açısından birbirine oldukça yakın sonuçlar vermiştir. Ancak Pluronic P-104'ün daha yüksek kül oranına (%24) sahip olduğu görülmektedir. Pluronic L-64, sadece %10 Dodecane'in emülsiyeye edilerek ortama verilmesiyle yapılan aglomerasyon-flotasyon işlemine kıyasla (Şekil 4.9.), %72 kazanma verimi, %22.1 konsantre külü ve %78.8 artık külü değerleriyle oldukça iyi bir sonuç vermiştir. Ancak PPO/PEO/PPO grubu Pluronic 10R-8 Şekil 4.10'dan da açıkça görüldüğü gibi, kazanma veriminde en düşük değere sahiptir. Yine Şekil 4.9'da sadece %10 Dodecane'in aglomerasyon-flotasyonu ile kıyaslandığı takdirde, %61.23 kazanma verimi ile az bir artışa neden olmuştur.

4.2.1.1. Pluronic L-64 ve Pluronic 10R-8'in ortama ilave şeklinin etkisi

Bu çalışmada, 10^{-4} M konsantrasyonlu Pluronic L-64, ortama yağ ile emülsiyeye edilerek, emülsiyeye edilmiş yağ ilavesinden sonra direkt olarak ve emülsiyeye edilmiş yağ ilavesinden önce direkt olarak verilmiştir. 10^{-4} M konsantrasyonlu Pluronic 10R8 ise, ortama yağ ile beraber emülsiyeye edilerek ve emülsiyeye edilmiş yağ ilavesinden önce olmak üzere iki şekilde verilmiştir. Çalışmalar, kömürün doğal pH ortamında ($pH=6.5$) yapılmış ve kömür miktarına göre % 10 Dodecane kullanılmıştır

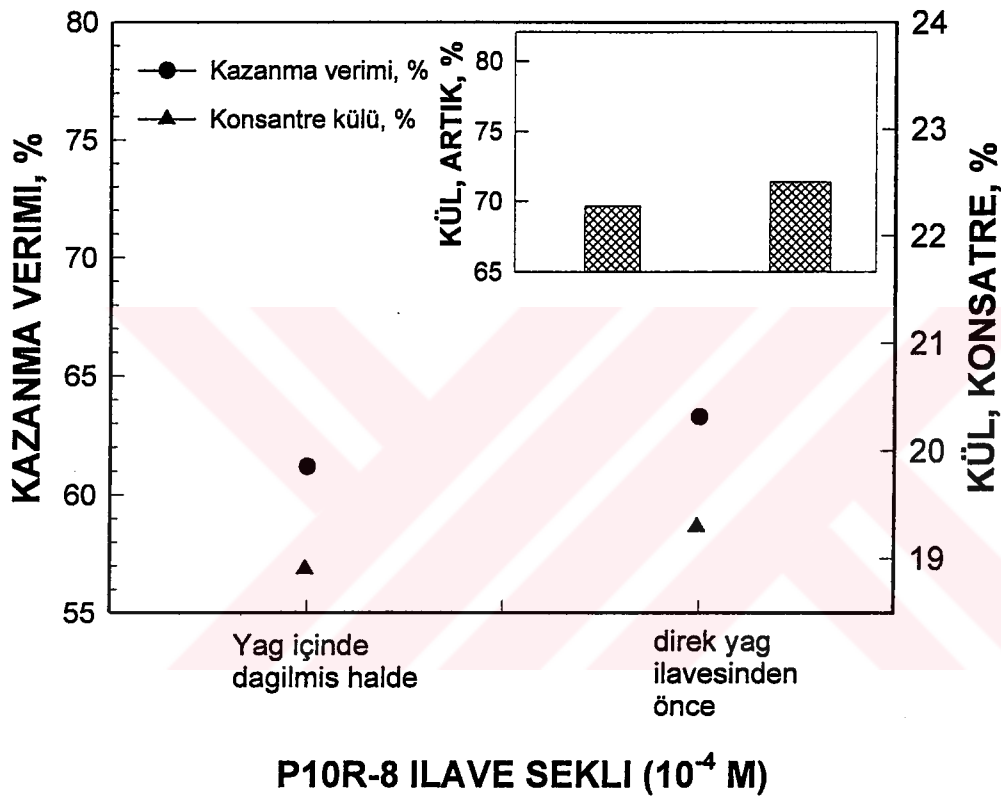


Şekil 4.11. Pluronic L-64'un Ortama İlave Şekline Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi

Şekil 4.11'de görüldüğü gibi, 10^{-4} M konsantrasyonlu Pluronic L-64'ün, ortama yağ ile emülsiyeye edilerek verilmesi, kazanma verimini %72'e çıkarmış, emülsiyeye edilmiş yağdan önce verilmesi ise, kazanma verimini %68.7'e düşürmüştür. Her iki durumda konsantrenin kül oranları dikkate alındığında, emülsiyeye edilmiş yağdan önce verilmesi kül oranını %19'a düşürmüştür. Bu durum, Pluronic L-64'un kömür

yüzeğine az da olsa etki ettiğini ancak daha çok yağı emülsiyeye etmeye yardımcı olduğunu göstermektedir. Emülsiyeye edilmiş yağın ilavesinden sonra verilmesi durumunda ise kazanma veriminin %60, konsantre külünün %21 olması da bu durumu izah etmektedir.

Artığın kül oranlarına bakıldığında ise, yağ ile emülsiyeye edilerek verilmesi durumunda %78 kül oranına sahip olduğu görülmektedir.



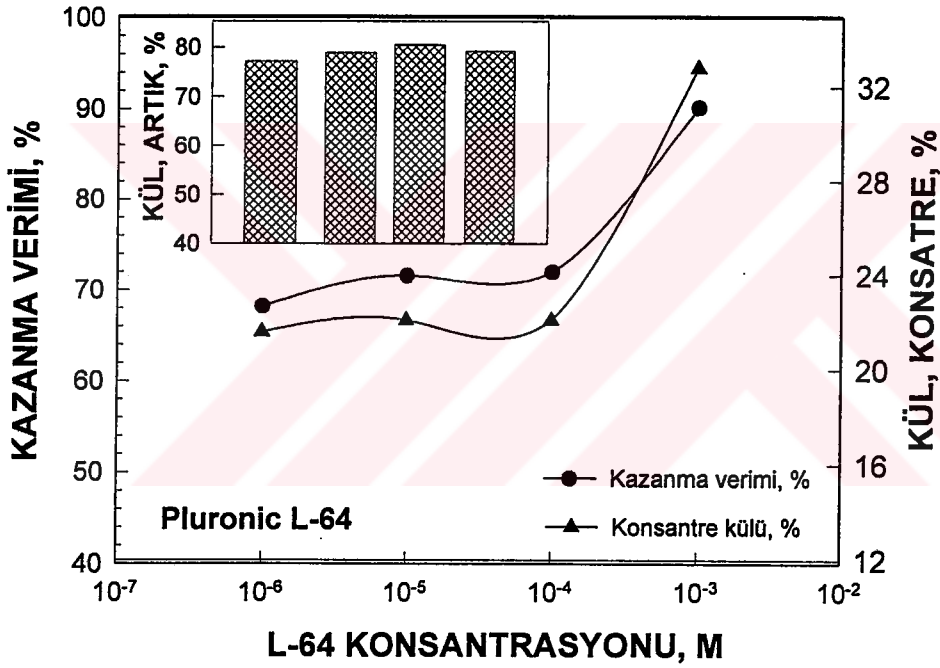
Şekil 4. 12. Pluronic 10R8'in Ortama İlave Şeklinin Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi

Şekil 4.12'den görüldüğü gibi, her iki durumda da kazanma verimleri (%61-63 arası), konsantre kül oranları (%19 civarı) ve artığın kül oranları (%69-70 civarı) birbirlerine oldukça yakın sonuçlar vermiştir. Bu durum, Pluronic 10R-8'in, kömür

yüzeyine direkt etkisi olmadığını ancak az da olsa yağı emülsiyeye etmeye yardımcı olduğunu göstermektedir.

4.2.1.2.Pluronic L-64'un değişik konsantrasyonlardaki etkisi

Bu çalışmada, Pluronic L-64'un 10^{-3} ile 10^{-6} M arasındaki konsantrasyonlarda kömürün, doğal pH ortamında (pH=6.5) aglomerasyon-flotasyon çalışmaları yapılmıştır. Değişik molaritelerdeki Pluronic L-64, %10 Dodecane ile emülsiyeye edilerek ortama verilmiştir.



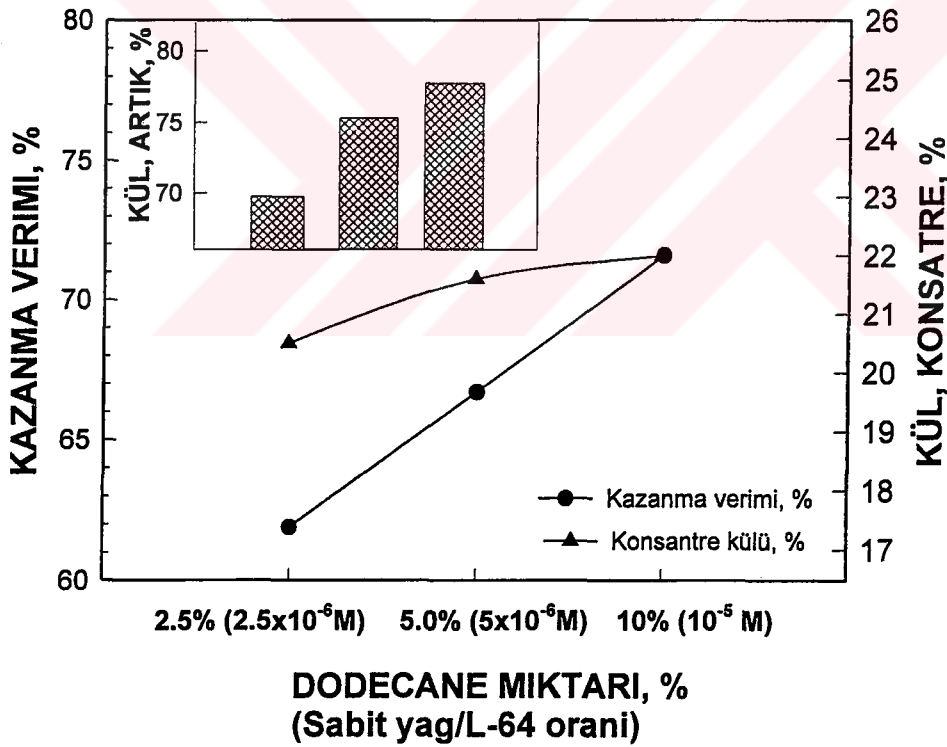
Şekil 4.13. Pluronic L-64'un Değişik Konsantrasyonlarının Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi

Şekil 4.13'de, Pluronic L-64'un çok düşük konsantrasyonlarında dahi kazanma verimini oldukça arttırdığı görülmektedir. Pluronic L-64'un konsantrasyonu arttıkça konsantrenin kazanma verimi 10^{-5} M'a kadar artmış (%71.55), 10^{-4} M'da sabit kalmış (%71.6) ancak 10^{-3} M'da oldukça yükselmiştir. Konsantrelerin kül oranları da, kazanma verimlerine paralel bir görünüm vermektedir. 10^{-4} , 10^{-5} ve 10^{-6} M'larda kül

oranları yaklaşık %22 civarında olup, 10^{-3} M'da ani olarak artıp yaklaşık %33'lere çıkmıştır. Bu durum, Pluronic L-64'un, bu konsantrasyonunda yağı beklenenden fazla emülsiyeye ederek, ortamdaki tüm bağlı taneleride yüzdürmesiyle veya mineral tanelerini kömür taneleri arasına hapsetmesiyle açıklanabilir.

4.2.1.3. Sabit (Dodecane - Pluronic L-64) oranının etkisi

Bu çalışmada (Dodecane-Pluronic L-64) oranını sabit tutularak yağ miktarının azalmasıyla kazanma verimi, konsantre külü ve artık külünün ne şekilde etkilendiği araştırılmıştır. Çalışmanın her bir basamağında, %10-katı oranı sabit tutulmuştur. Çalışmalarda (Dodecane-Pluronic L-64) oranı; $10^{-1} \times 10^{-5}$ M, 5×10^{-6} M ve 2.5×10^{-6} M şeklinde sabit tutulup, kömürün doğal pH ortamında (pH=6.5) yağ ile beraber emülsiyeye edilerek verilmiştir.



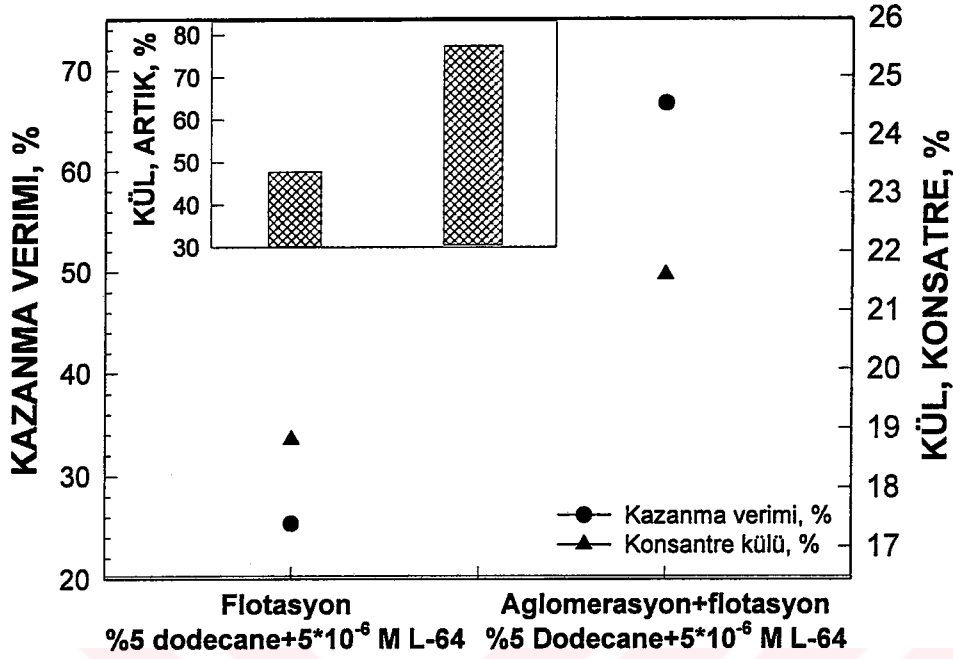
Şekil 4.14. Sabit (Dodecane- Pluronic L-64) Oranının Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi

Şekil 4.14'de görüldüğü gibi, sabit (Dodecane-Pluronic L-64) oranı arttıkça artmaktadır. Ancak, (Dodecane-Pluronic L-64) oranının çok düşük konsantrasyon oranlarında dahi kazanma verimi yaklaşık %62 olmuştur. Bu verim, yani yağ-yüzey aktif madde oranının 4 kat azaltılmasıyla elde edilen verim, yağın yüzey aktif ilave edilmeden sadece yağın emülsiyonuyla elde edilen veriminden (%55.1) %13.1 fazladır. $2.5-2.5 \times 10^{-6} \text{M}$ ile $5-5 \times 10^{-6} \text{M}$ oranı karşılaştırıldığında kazanma verimlerinde %5 artış olmuştur. $5-5 \times 10^{-6} \text{M}$ ile $10-1 \times 10^{-5} \text{M}$ oranı karşılaştırıldığında yine yağ-yüzey aktif madde oranının artmasıyla elde edilen, kazanma verimlerinde %14.9 oranında bir artış olduğu saptanmıştır. Ayrıca elde edilen konsantrasyon külleri sabit (Dodecane-Pluronic L-64) oranı azalmasıyla değişmemiştir. (%21-22 arası) Artık külleri ise yine Şekil 4.14'den görüleceği gibi yağ-yüzey aktif madde oranı arttıkça artmış ancak, oranın 4 kat azaltılmasıyla dahi oldukça iyi bir sonuç vermiştir. Bu sonuçlar, aglomerasyon-flotasyon yönteminin, yağ sarfiyatını azaltma yönünde önemli bir avantaj teşkil etmektedir. Pluronic L-64'un, yağı oldukça iyi emülsiyon ettiği ve belirli konsantrasyonlarında yağ sarfiyatını önemli ölçüde azaltabileceği söylenebilir.

4.2.1.4. Flotasyon ve Aglomerasyon-Flotasyon Sonuçlarının Karşılaştırılması

Bu çalışmada, flotasyonun ve aglomerasyon-flotasyonun sonuçları incelenmiştir. %5 Dodecane ve $5 \times 10^{-6} \text{M}$ Pluronic L-64, her iki durumda da ortama emülsiyon edilerek verilmiştir. Çalışmalar, kömürün doğal pH ortamında (pH=6.5) %10-katı oranında yapılmıştır. Flotasyon ve Aglomerasyon-Flotasyon çalışmaları Bölüm III'de detaylı olarak verilmiştir.

Şekil 4.15'e göre, %5 Dodecane ve $5 \times 10^{-6} \text{M}$ Pluronic L-64'un kazanma verimi %25.4 olurken aglomerasyon-flotasyon'da %66.7 olmaktadır. Konsantrasyon külleri ise flotasyonda %18.8, aglomerasyon-flotasyonda %21.6 olmaktadır. Ayrıca artığın külleri ise, aglomerasyon-flotasyonda daha yüksekte olduğu görülmektedir. Bu sonuçlara göre, $-100 \mu\text{m}$ tane boyutunun altındaki Tunçbilek linyit kömürüne uygulanan aglomerasyon-flotasyon yönteminin belirli Pluronic L-64 konsantrasyonunda kazanma verimi açısından etkili olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.15. Flotasyon ve Aglomerasyon-Flotasyon Sonuçlarının Karşılaştırılması

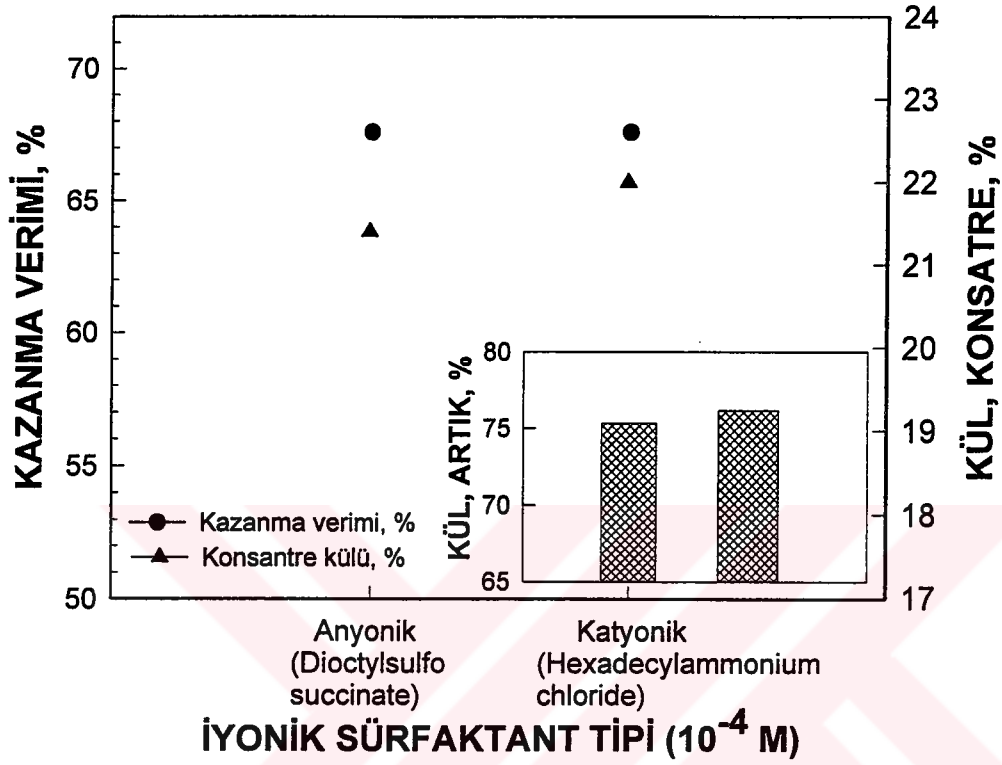
4.2.2. İyonik Tip Yüzey Aktif Maddelerin Etkisi

Bu çalışmada, 10^{-4} M konsantrasyonlu iyonik yapılı anyonik karakterli Diocylsulfosuccinate'in pH=3 ortamında, ortama ilave edilmiş şeklinin etkisi araştırılmıştır. Anyonik karakterli yüzey aktif madde ortama, yağ ile emülsiyeye edilerek ve emülsiyeye edilmiş yağ ilavesinden önce direkt olarak ortama verilmiştir.

Şekil 4.16'dan da görüleceği gibi her iki durumda da kazanma verimleri birbirlerine oldukça yakın olduğu (yaklaşık %68) gözlenmiştir. Ancak yağ ile emülsiyeye edildiği durumda, konsantrenin kül oranı (%17.5) düşüktür.

Çalışmanın devamında, anyonik karakterli Diocylsulfosuccinate (Aerosol-OT) ile katyonik karakterli Hexadecyltrimethylammonium Chloride'in ortamın değişik

pH'larında aglomerasyon-flotasyon yöntemine etkisi incelenmiştir. Ortamda %10 Dodecane emülsiyeye edilerek kullanılmıştır. Sözü edilen bu iyonik özellikli yüzey



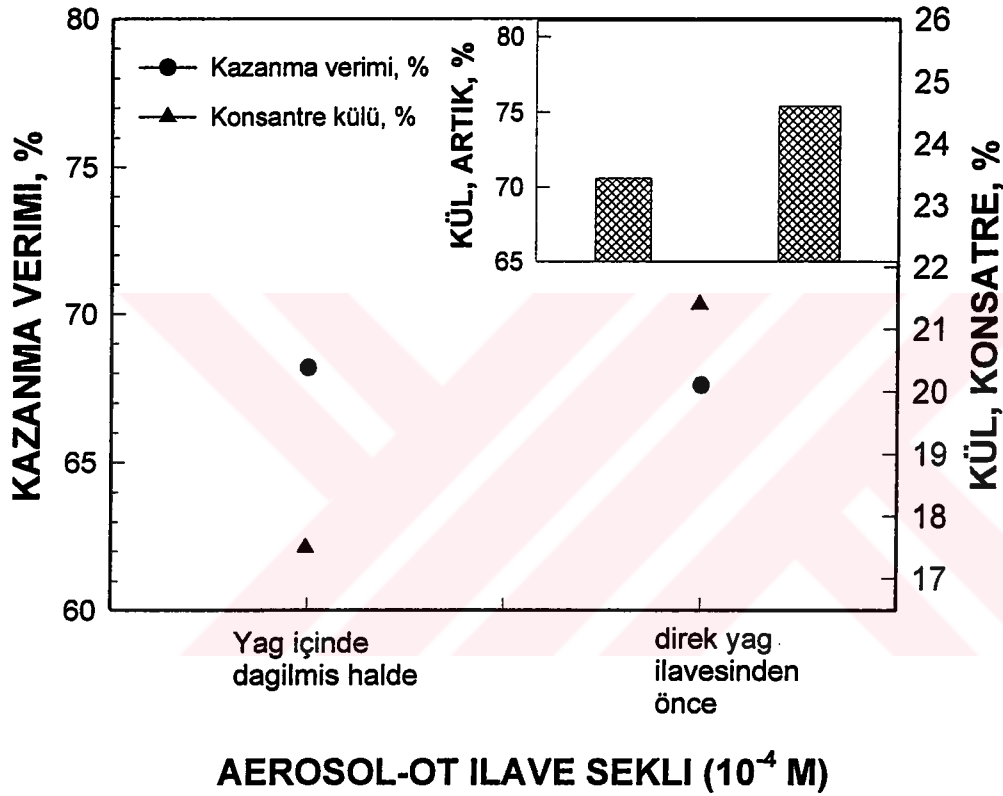
Şekil 4.16. İyonik Yapılı Yüzey Aktif Maddenin İlave Ediliş Şeklinin Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi

aktif maddeler ortama, 10^{-4} M konsantrasyonlarında emülsiyeye edilmiş yağdan önce ortama direkt olarak verilmiştir. Aniyonik karakterli Dioctylsulfosuccinate ile pH=3 ortamında, katyonik karakterli Hexadecyltrimethylammonium Chloride ile pH=9 ortamında çalışılmıştır.

Şekil 4.17'de görüldüğü gibi farklı özellikli iki yüzey aktif maddenin farklı ortamlarda ilave edilmesiyle kazanma verimleri (%67,6), konsantre külleri (yaklaşık %22) ve artığın külleri (yaklaşık %75) birbirine oldukça yakın sonuçlar vermiştir. Ancak, %10 Dodecane'nın emülsiyeye edilerek ortama ilave edilmesiyle, kömürün

doğal pH'sında yapılan aglomerasyon-flotasyon işlemine göre kazanma verimleri %12.5 oranında artmıştır.

Buradan, anyonik karakterli yüzey aktif maddenin yağı emülsiyeye etmekte yardımcı olduğu sonucuna varılabilir.

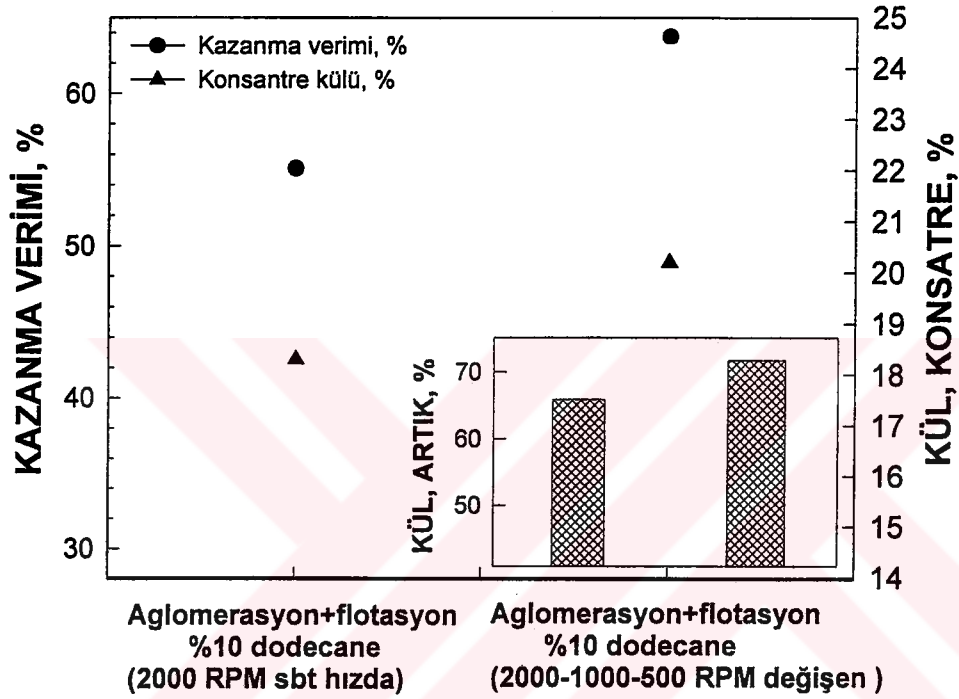


Şekil 4.17. Anyonik Yapılı Yüzey Aktif Maddenin İlave Şeklinin Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi

4.2.3. Sadece Dodecane varlığında farklı karıştırma hızlarının etkisi

Bu çalışmada, aglomerasyon aşamasında süreye bağlı olarak, farklı karıştırma hızlarının etkisi araştırılmıştır. Hiç bir yüzey aktif madde kullanılmaksızın sadece %10 Dodecane'in emülsiyeye edilmesiyle, kömürün doğal pH ortamında (pH=6.5)

yapılmıştır. Çalışma iki şekilde yapılmıştır. Birinci durumda, 2000 rpm sabit hızda 15 dakika süre ile karıştırılmış, ikinci durumda ise emülsiyeye halindeki yağ ile kömür karışımı, önce 2000 rpm'de 5 dakika süre ile, sonra karıştırma hızı 1000 rpm'e düşürülerek 5 dakika süre ile, ve son olarak da yine 5 dakika süre ile 500 rpm'de karıştırılmıştır.



Şekil 4.18. Aglomerasyon Aşamasında Sadece Emülsiyeye Dodecane Varlığında Farklı Karıştırma Hızlarının Aglomerasyon-Flotasyon Yöntemine Etkisi

Şekil 18'den görüldüğü gibi, her iki durumda için de kazanma verimlerinde, konsantre külünde ve artık külünde çok büyük artışlar olmamıştır. Ancak aglomerasyon aşamasında süreye bağlı olarak karıştırma hızının azaltılması ile, kazanma verimi %8.68 oranında artmıştır. Ancak elde edilen konsantrenin kül oranı daha yüksektir. (%20.2) Artığın külü ise sabit hıza göre daha yüksektir. (%70.4)

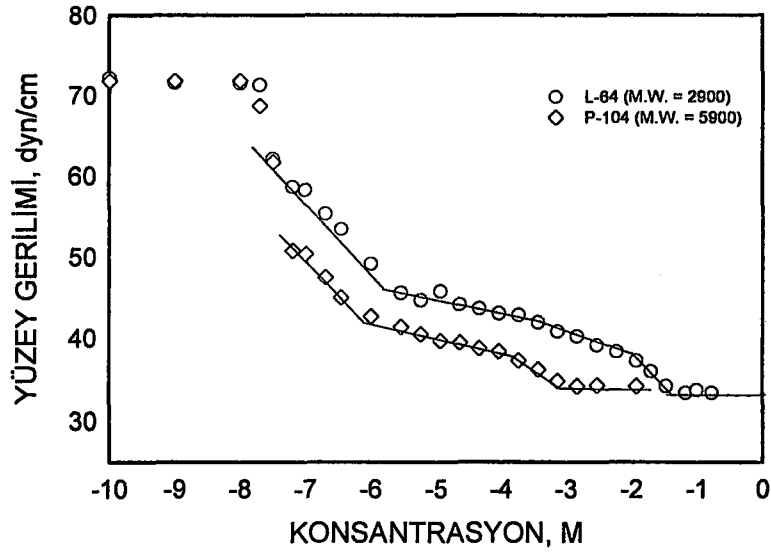
4.3. Yüzey Aktif Maddelerin Aglomerasyon-Flotasyon Mekanizmasına Etkisinin Araştırılması

Bu çalışmada, farklı tipdeki yüzey aktif maddelerin hava-su arayüzey gerilimleri ve kömür-su-hava sistemindeki kontak açıları ölçülerek, yüzey aktif maddelerin sistemdeki yağ damlalarının kömür yüzeyine yapışma serbest enerjisini ne ölçüde değiştirdiği tespit edilerek, aglomerasyon mekanizmasına olan etkisi araştırılmıştır. Bu bölümdeki çalışmalarda, noniyonik yüzey aktif reaktif olarak PEO/PPO tri-block co-polimer grubu, PEO Ether grubu, Ethoxylated nonyl phenol (Triton) grubu, anyonik yüzey aktif maddeler olarak Sodium dioctyl sulfosuccinate (Aerosol-OT) ve katyonik yüzey aktif madde olarak Hexadecyltrimethylammonium Chloride kullanılmıştır.

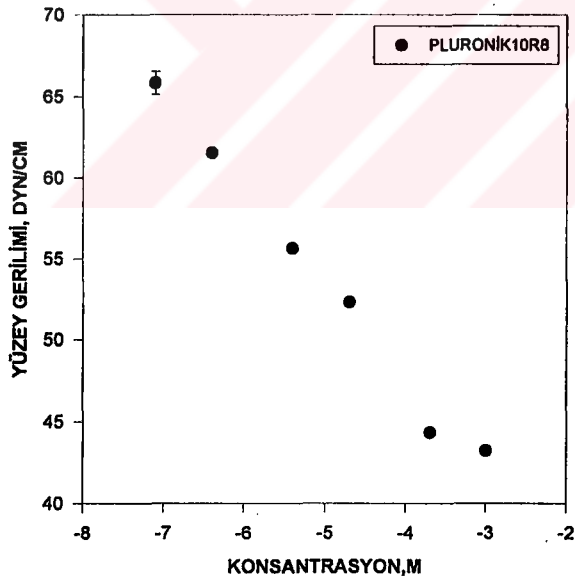
4.3.1. Yüzey Gerilimi Ölçümleri

Değişik konsantrasyonlarda hazırlanan yüzey aktif maddelerin yüzey gerilimleri, saf suyun yüzey gerilimi (72 dyn/cm) baz alınarak, minimum üç ölçüm yapılarak ölçülmüştür. Bu ölçümlere göre, yüzey gerilimi-konsantrasyon eğrileri çizilmiş ve bu eğrilere göre de misellerin olduğu konsantrasyonlarda tespit edilerek, hangi konsantrasyonda yüzey gerilimini ne şekilde değiştirdiği saptanmıştır. Bu ölçümler, hava-su arayüzeyinde yapılmıştır. Yağ-su arayüzeyinde, aynı şekilde bir değişim olacağı ancak değişimin sadece değer olarak farklı olacağı beklenmektedir.

PPO/PEO grubu yüzey aktif reaktiflerin yüzey gerilim ölçümleri : PPO/PEO grubu yüzey aktif maddelerin yüzey gerilimi davranışlarının diğer reaktiflerden oldukça farklı olduğu tespit edilmiştir. (Polat H., 1995) Miselizasyon karakterleri belirli bir konsantrasyondan sonra tek bir misel noktası gösteren bir kırınımdan ziyade değişik konsantrasyonlarda kırınımlar göstererek, yüzey gerilimi ölçümlerine göre çizilmiş olan eğrileri açılarak ilerler.



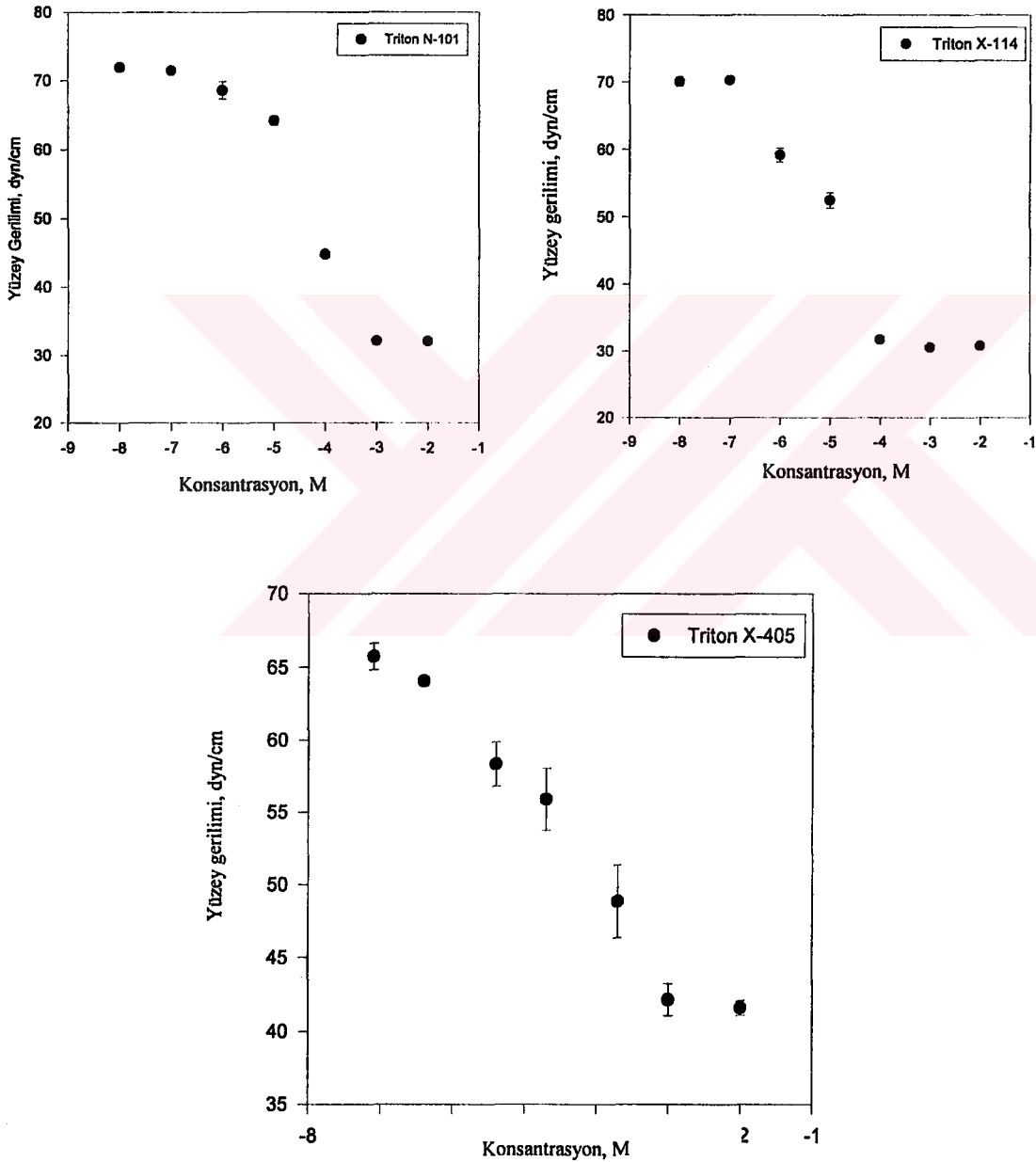
Şekil 4. 19. PEO/PPO/PEO Grubu Yüzey Aktif Maddelerin Yüzey Gerilimi Ölçümleri
(Polat H.,1995)



Şekil 4.20. PPO/PEO/PPO grubu yüzey aktif maddelerin yüzey gerilimi ölçümleri

Yapılmış olan yüzey gerilimi ölçümlerine göre, Pluronik P-104, 10^{-3} M konsantrasyonunda misel oluşturarak yüzey gerilimi 35.6 dyn/cm'ye, Pluronik L-64'un yüzey gerilimi 10^{-3} M'da 39 dyn/cm'ye ve Pluronik 10R8'in yüzey gerilimi 10^{-3} M'da 43.23 dyn/cm'ye düşmüştür.

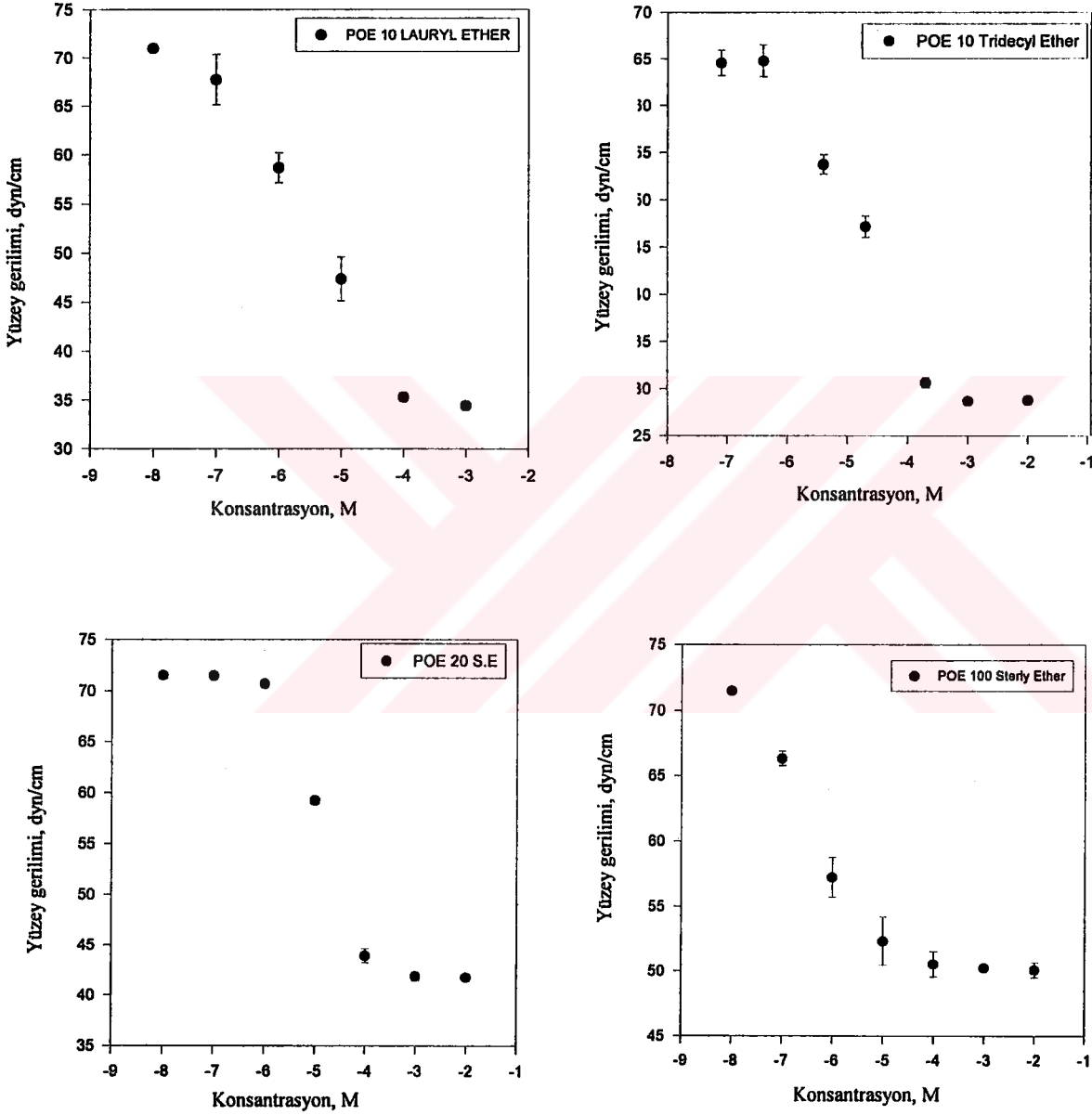
Triton grubu yüzey aktif maddeler: Triton grubu yüzey aktif maddelerden Triton N-101, Triton X-114 ve Triton X-405'in yüzey gerilimleri ölçülmüştür.



Şekil 4.21. Triton Grubu Yüzey Aktif Maddelerin Yüzey Gerilimi Ölçümleri

Yapılmış olan ölçümlere göre, Triton N-101'in 10^{-3} M konsantrasyonunda yüzey gerilimi 32 dyn/cm'e, Triton X-114'in 10^{-4} M'da yüzey gerilimi 31.7 dyn/cm'e ve Triton X-405'in 10^{-3} M'da yüzey gerilimi 42.6 dyn/cm'e düştüğü tespit edilmiştir.

POE grubu yüzey aktif maddeler:

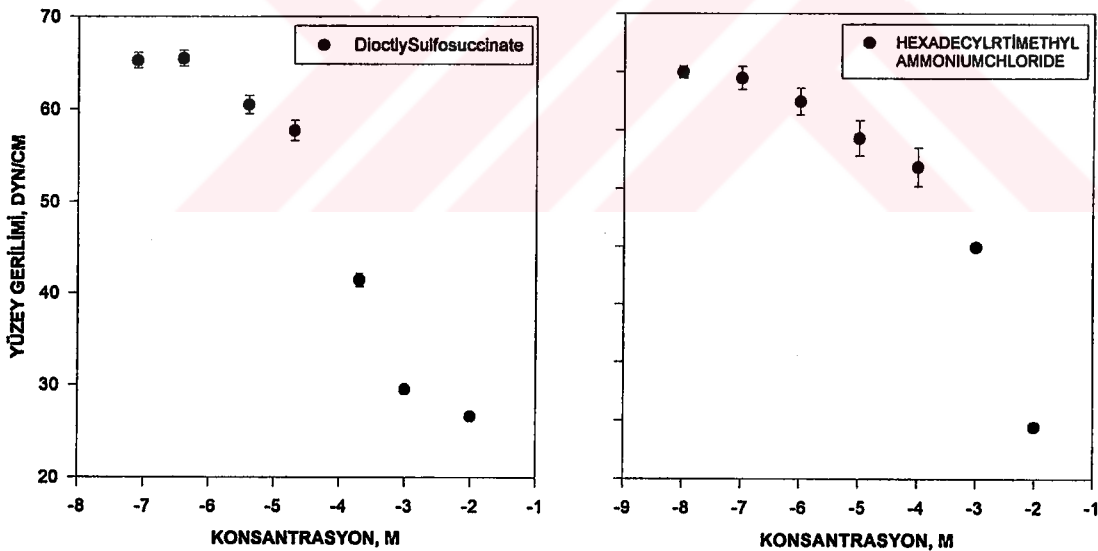


Şekil 4.22. POE Grubu Yüzey Aktif Maddelerin Yüzey Gerilimi Ölçümleri

POE grubu yüzey aktif maddelerden POE 10 Lauryl Ether, POE Tridecyl Ether, POE 20 Stearyl Ether, POE 100 Stearyl Ether'in değişik konsantrasyonlarda yüzey gerilimi ölçümleri yapılmıştır.

Yapılmış olan ölçümlere göre, POE 10 Lauryl Ether'in 10^{-4} M konsantrasyonunda yüzey gerilimi 35 dyn/cm'e, POE Tridecyl Ether'in 10^{-4} M'da yüzey gerilimi 31.7 dyn/cm'e ve POE 20 Stearyl Ether'in 10^{-4} M'da yüzey gerilimi 43.9 dyn/cm'ye, POE 100 Stearyl Ether'in 10^{-4} M'da yüzey gerilimi 50.33 dyn/cm'ye düştüğü tespit edilmiştir.

İyonik özellikteki yüzey aktif maddelerin yüzey gerilim ölçümleri: İyonik özellikteki yüzey aktif maddelerden, anyonik karakterli Sodyum Dioctyl Sulfosuccinate ve katyonik karakterli Hexadecyltrimethyl Ammonium Chloride'in yüzey gerilimi ölçümleri yapılmıştır.



Şekil 4. 23. İyonik Özellikdeki Yüzey Aktif Maddelerin Yüzey Gerilim Ölçümleri

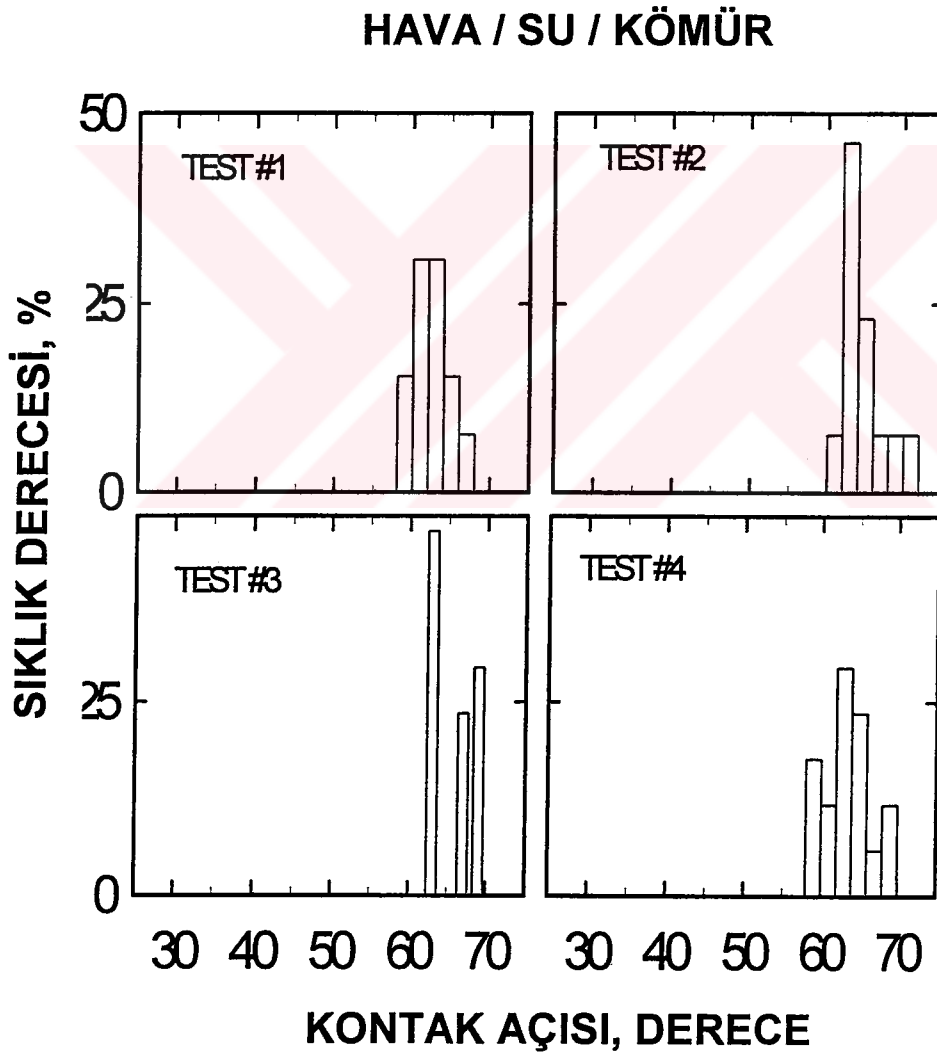
Yapılmış olan ölçümlere göre; DioctylSulfosuccinate, 10^{-3} M konsantrasyonunda yüzey gerilimi 29.5 dyn/cm'e, Hexadecyltrimethylammonium Cloride ise ölçülen

konsantrasyon aralıklarında misel oluşturmadığı ancak yüzey geriliminin 10^{-3} M'da 54.9 dyn/cm'ye düştüğü tespit edilmiştir.

4.3.2. Kontak Açısı Ölçümleri

4.3.2.1. Yüzey Aktif Maddelerin Yokluğunda Kontak Açısı Testi

Parlatılmış linyit yüzeyinin kontak açısı, saf su damlasıyla ölçülmüştür. Tekrar edilebilirliğini saptamak amacıyla dört farklı test yapılmıştır. Şekil 4.24.'den görüldüğü gibi Test1#2#3#4 oldukça yakın sonuçlar vermiştir.

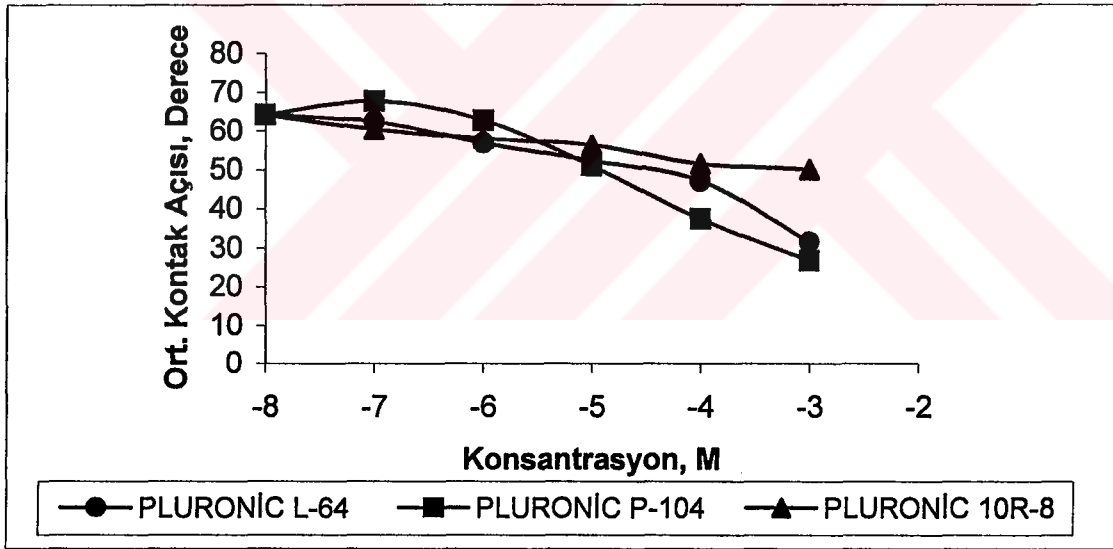


Şekil 4. 24. Yüzey Aktif Maddelerin Yokluğunda Kontak Açısı Testi

Şekil 4.24'den görüldüğü gibi, Tunçbilek linyit kömürünün ölçülen kontak açısı dağılımının 60°'den 70°'ye doğru arttığı tespit edilmiştir.

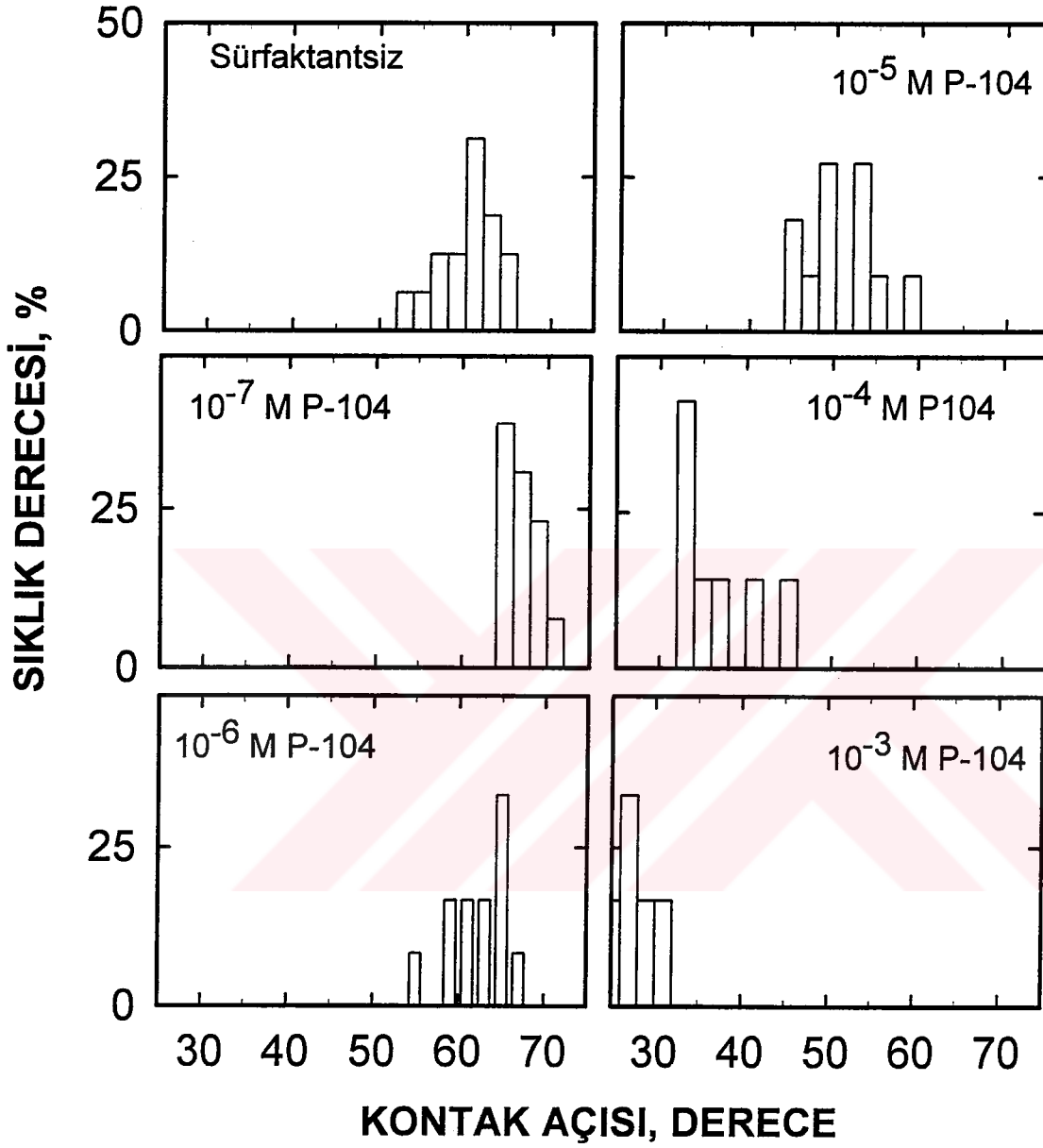
4.3.2.1.1. Noniyonik tip yüzey aktif maddelerin etkisi

Naniyonik yüzey aktif madde olarak, PPO/PEO tipi tiriblock co-polimerler, Pluronic L-64, Pluronic P-104, Pluronic 10R8 ve diğer yüzey aktif maddeler kullanılmıştır. Bunlar Triton N-101, Triton X-114, Triton X-405, POE 10 Lauryl Ether, POE 10 Tridecyl Ether, POE 20 Stearyl Ether, POE 100 Stearyl Ether'dir. 10^{-7} - 10^{-3} M arası konsantrasyonlarda kullanılan bu yüzey aktif maddelerin parlatılmış kömür yüzeyiyle yapmış oldukları kontak açıları ölçülmüştür. Elde edilen kontak açısı değerleri, konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak verilmektedir.

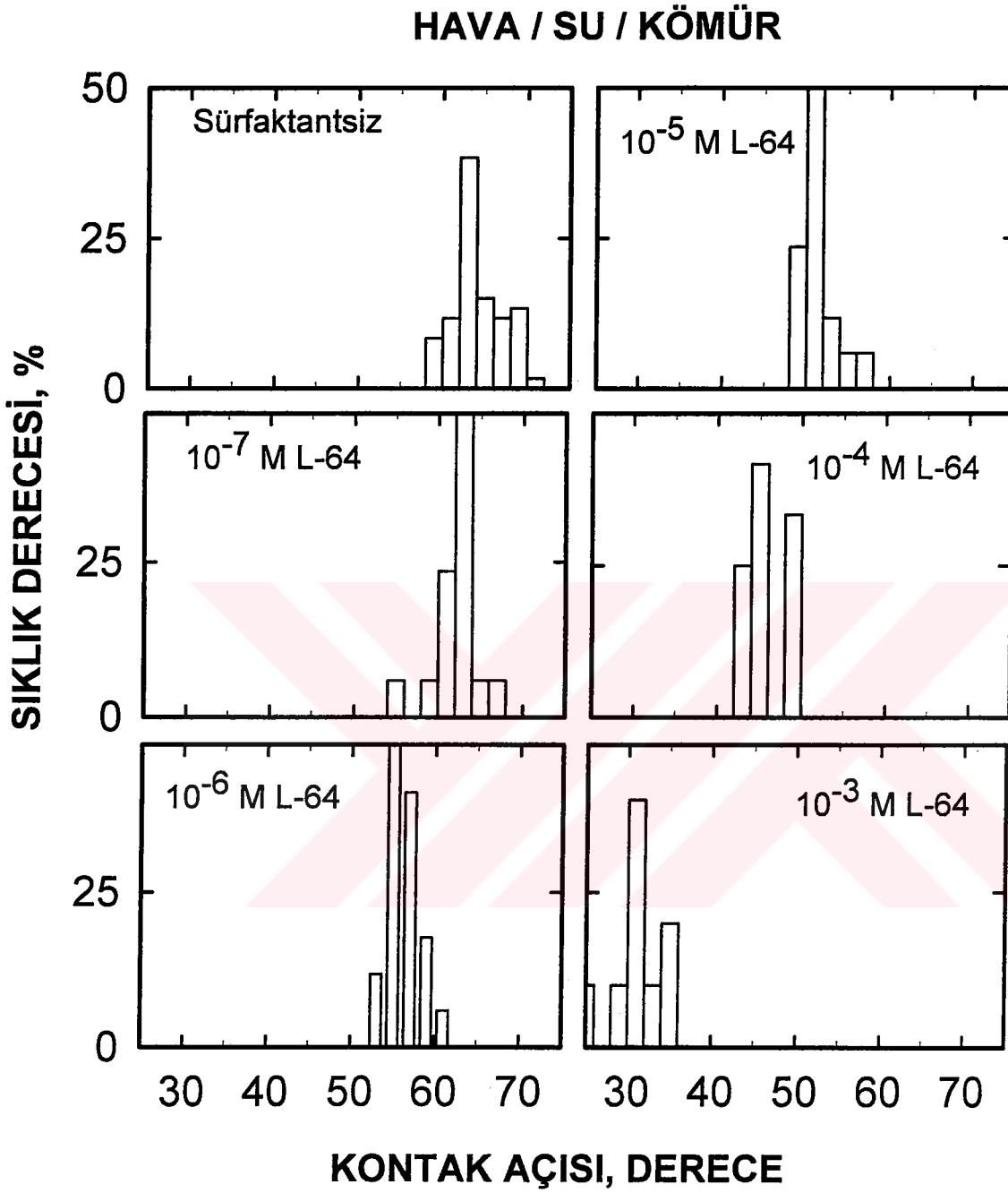


Şekil 4. 25. Pluronic Serisinin Yüzey Aktif Reaktiflerin Değişik Konsantrasyonlarındaki Ortalama Kontak Açısı Ölçümleri Sonuçlarının Etkisi

HAVA / SU / KÖMÜR

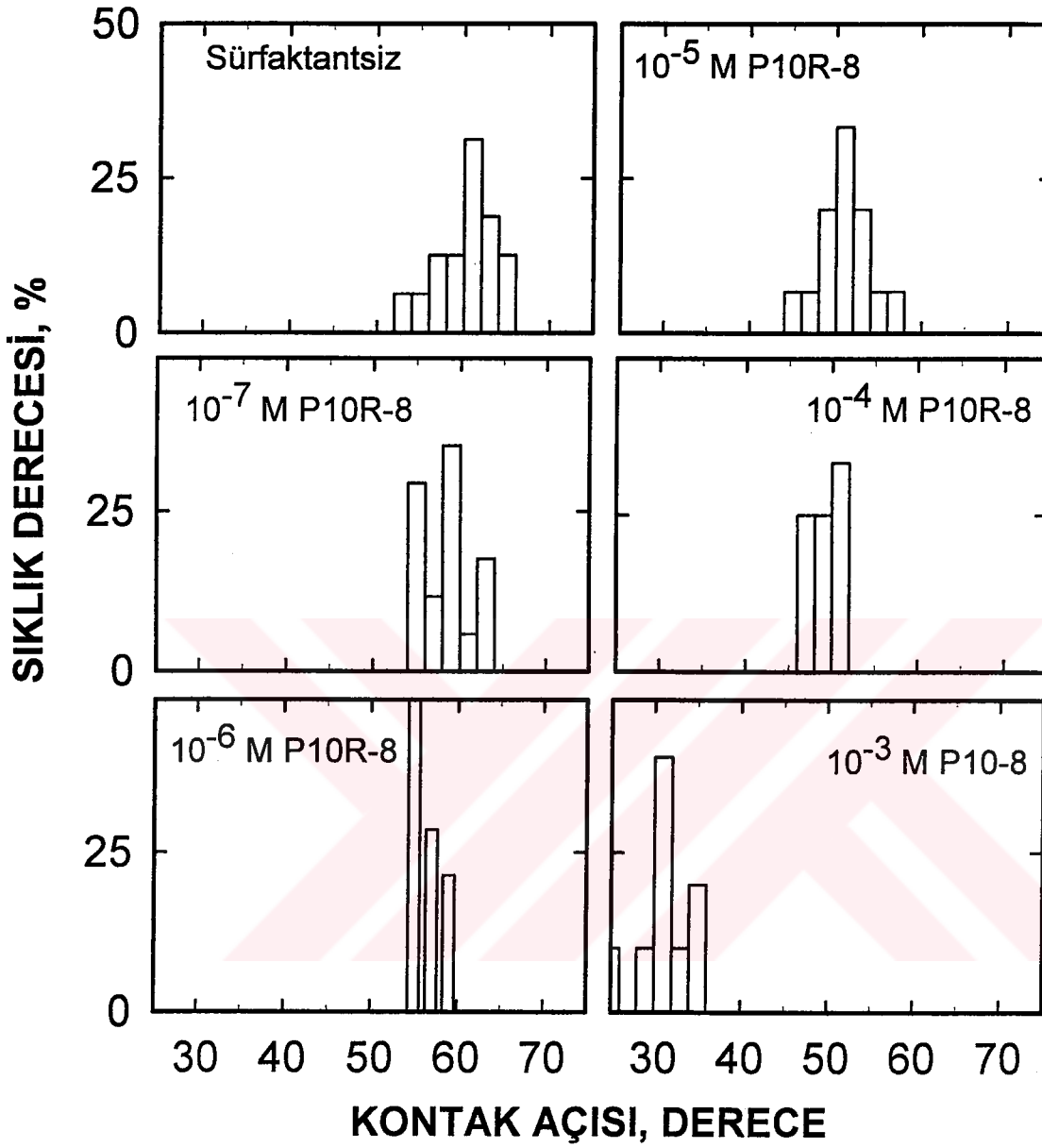


Şekil 4. 26. Pluronic P-104'ün Değişik Konsantrasyonlarındaki Kontak Açısı Ölçümlerinin Sıklık Derecesi Sonuçlarının Etkisi



Şekil 4.27. Pluronic L-64'ün Değişik Konsantrasyonlarındaki Kontak Açısı Ölçümlerinin Sıklık Derecesi Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi

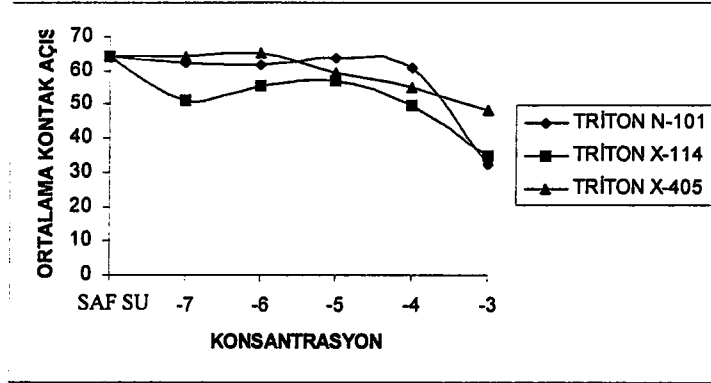
HAVA / SU / KÖMÜR



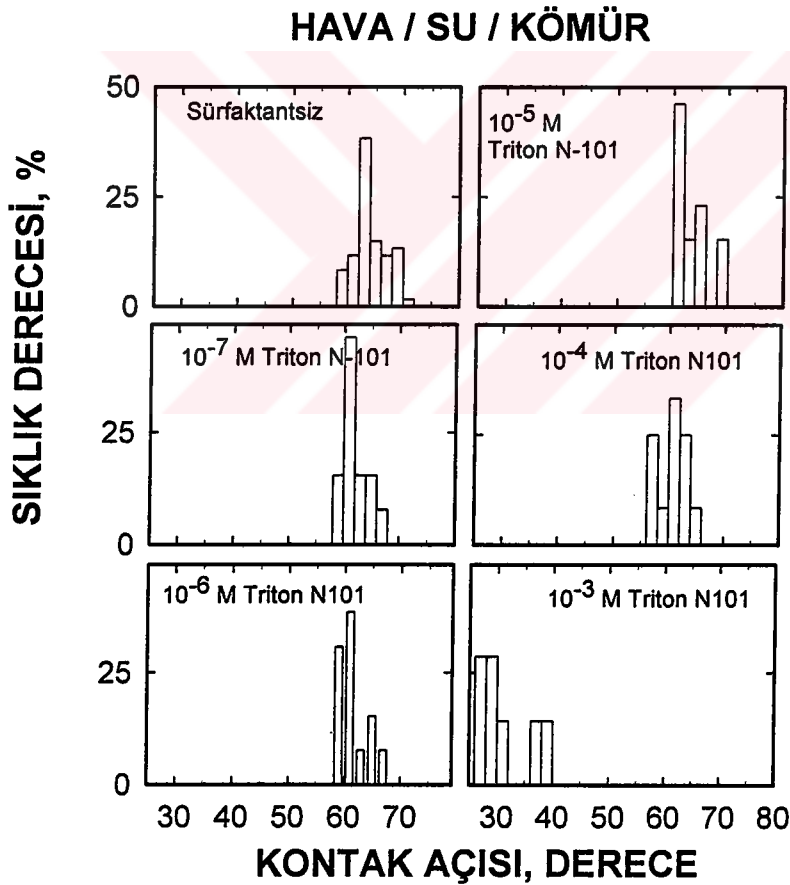
Şekil 4.28. Pluronic 10r8'in Değişik Konsantrasyonlarındaki Kontakt Açısı Ölçümlerinin Sıklık Derecesi Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi

Şekil 4.25. ve Şekil 4.26., 4.27. 4.28.'den görülebileceği gibi; Pluronic P-104, kontak açısını 10⁻⁷ M'da 64.30'dan 67.81'e yükseltmiş daha sonra konsantrasyonun artmasıyla azaltmıştır. Pluronic L-64, 10⁻⁷ M'da 64.30'dan 62.50'ye düşürmüş,

konsantrasyonun artmasıyla azaltmaya devam etmiştir. Pluronic 10R-8, 10^{-7} M'da 64.30'dan 60.59'a düşürmüş, konsantrasyonun artmasıyla da azaltma devam etmiştir.

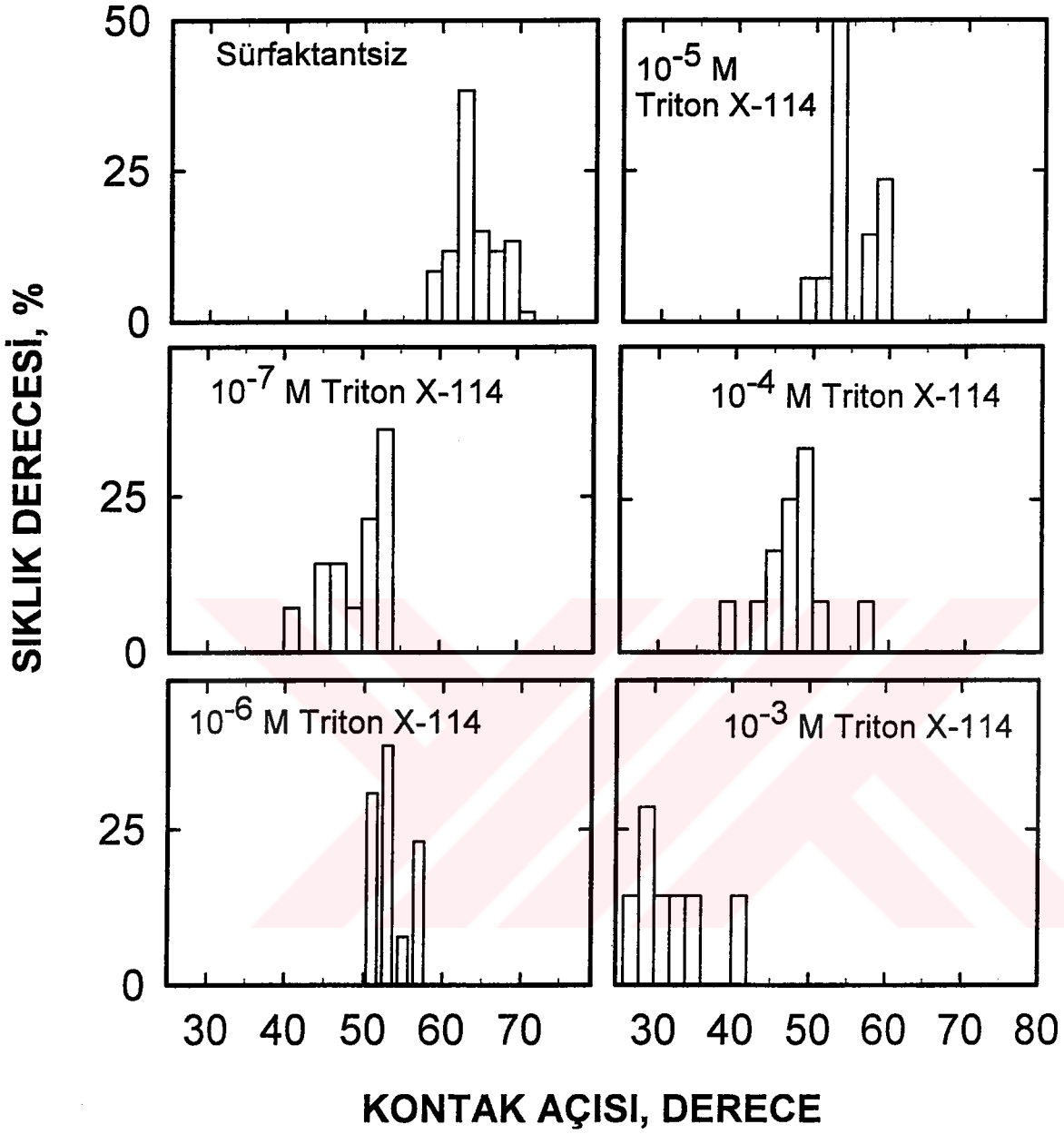


Şekil 4.29. Triton Serisinin Değişik Konsantrasyonlarındaki Ortalama Kontak Açısı Ölçümleri Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi

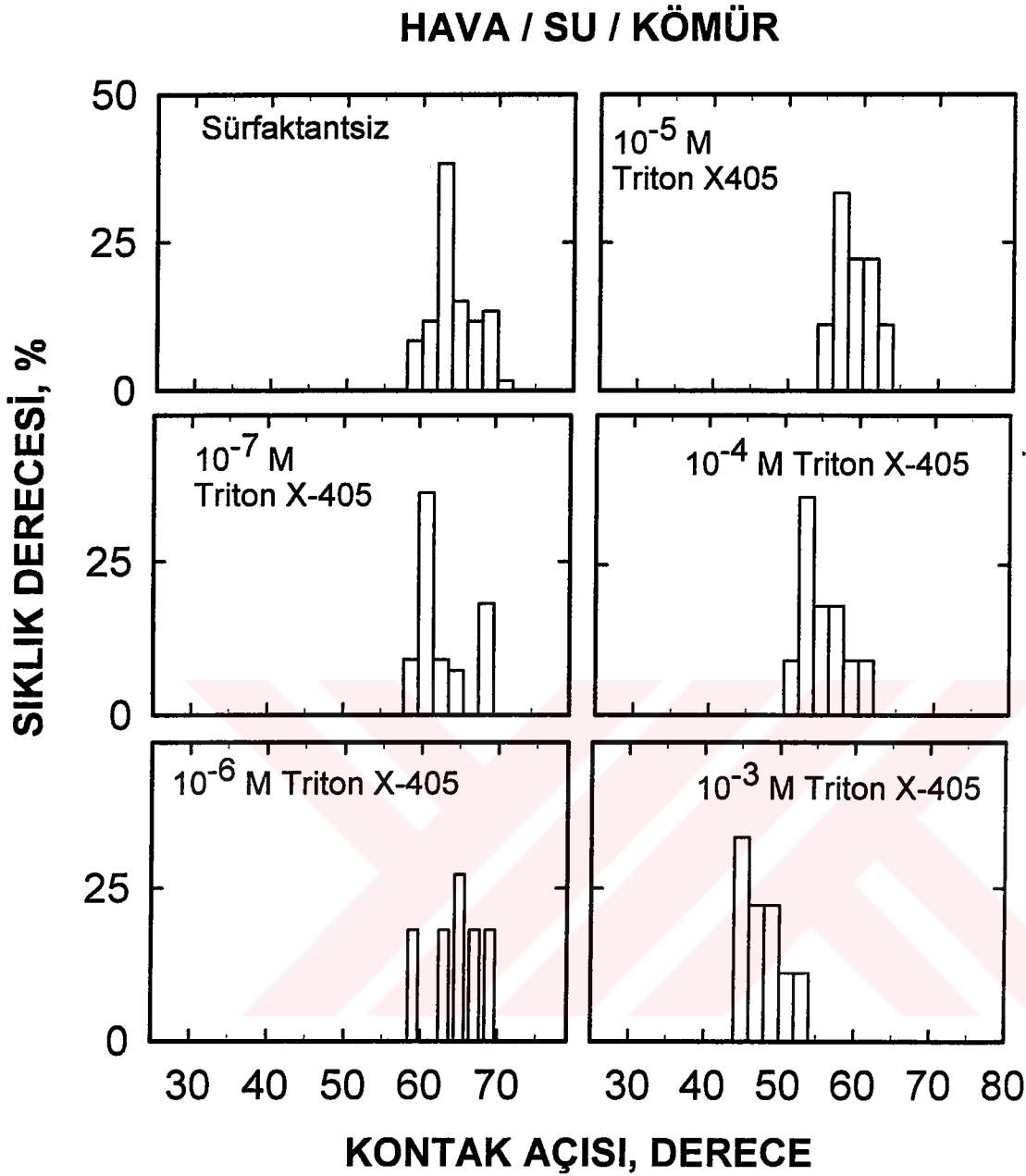


Şekil 4.30. Triton N-101'in Değişik Konsantrasyonlarındaki Kontak Açısı Ölçümlerinin Sıklık Derecesi Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi

HAVA / SU / KÖMÜR



Şekil 4.31. Triton X-114'ün Değişik Konsantrasyonlarındaki Kontakt Açısı Ölçümlerinin Sıklık Derecesi Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi

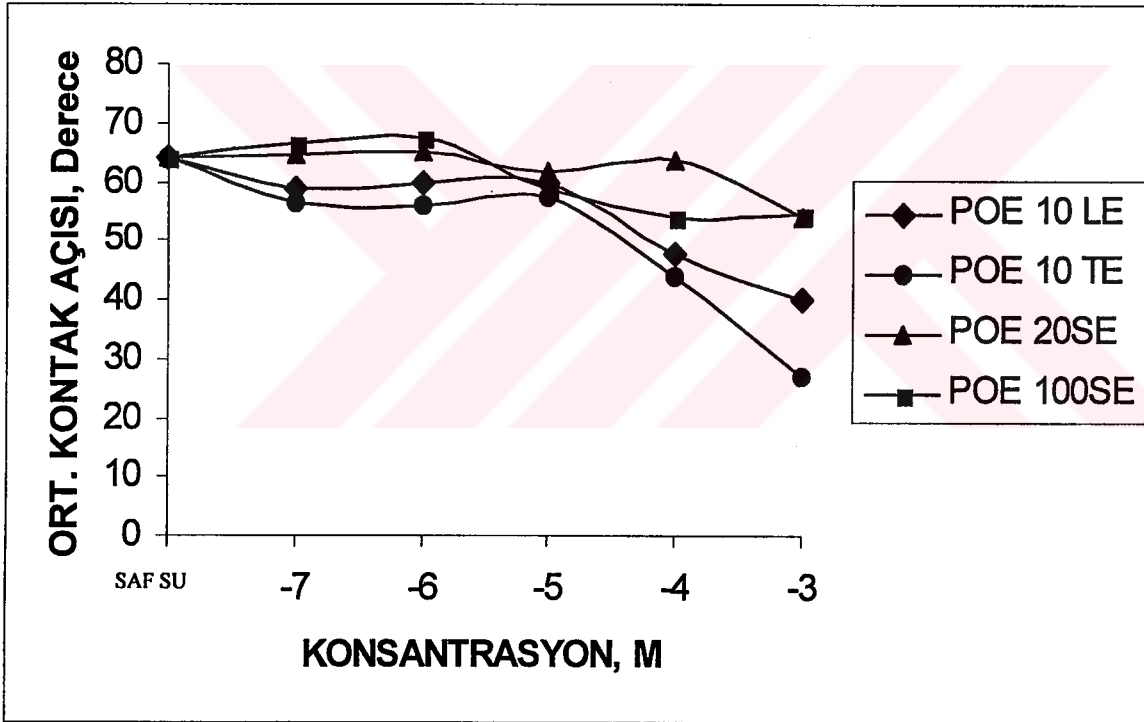


Şekil 4.32. Triton X-405'in Değişik Konsantrasyonlarındaki Kontakt Açısı Ölçümlerinin Sıklık Derecesi Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi

Şekil 4.29 ve Şekil 4.30., 4.31., 4.32.'dan görülebileceği gibi; Triton N-101 kontakt açısını, 10^{-7} M'da 64.30'dan 62.42'e düşürmüştü ve 10^{-4} M'a kadar aynı kaldıktan sonra konsantrasyonun 10^{-3} M'a artmasıyla azaltmıştır. Triton X-114, 10^{-7} M'da 64.30'dan 51.35'a düşürmüştü, konsantrasyonun artmasıyla (10^{-5} M) tekrar arttırmış ve daha yüksek konsantrasyonlarda azaltmaya devam etmiştir. Triton X-405,

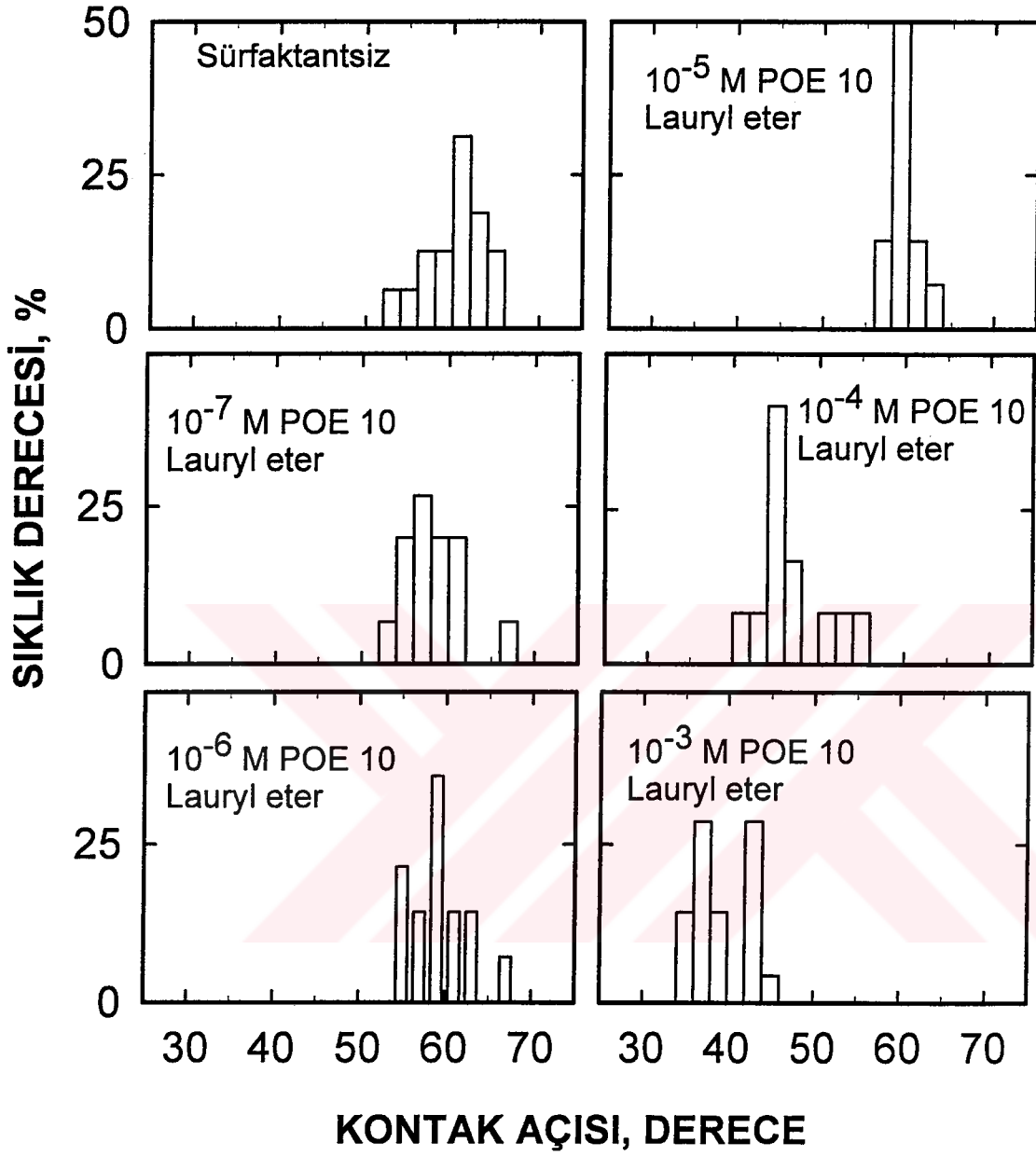
10^{-7} M'da 64.30'dan 64.09'a düşürmüş, 10^{-6} M'da 65.00'a düşürmüş, sonra konsantrasyonun artmasıyla azaltma devam etmiştir.

Şekil 4.33. ve Şekil 4.34., 4.35., 4.36 , 4.37.'den görülebileceği gibi; POE 10 Lauryl Ether, kontak açısını 10^{-7} M'da 64.30'dan 58.97'e düşürmüş daha sonra da konsantrasyonun artmasıyla azaltmaya devam etmiştir. POE 10 Tridecyl Ether, 10^{-7} M'da 64.30'dan 56.32'ye düşürmüş, konsantrasyonun artmasıyla azaltmaya devam etmiştir. POE 20 Stearyl Ether, 10^{-7} M'da 64.30'dan 64.73'e, 10^{-6} M'da 65.07'e düşürmüş, konsantrasyonun artmasıyla da azaltma devam etmiştir. POE 100 Stearyl Ether, 10^{-7} M'da 64.30'dan 66.87'e, 10^{-6} M'da 67.46'ya düşürmüş, konsantrasyonun artmasıyla azaltma devam etmiştir.



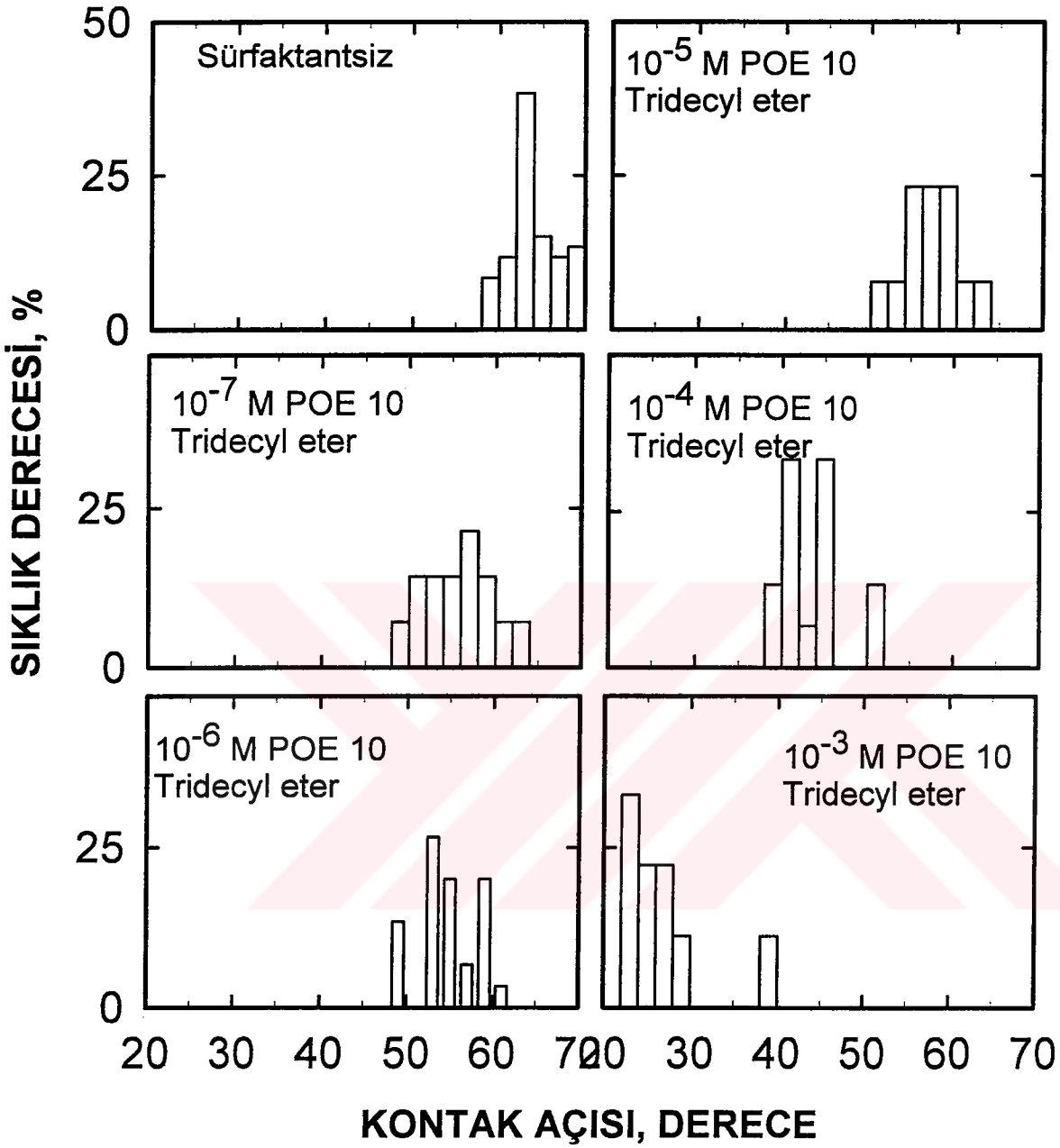
Şekil 4.33. POE Serisi Yüzey Aktif Reaktiflerin Değişik Konsantrasyonlarındaki Ortalama Kontak Açısı Ölçümleri Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi

HAVA / SU / KÖMÜR



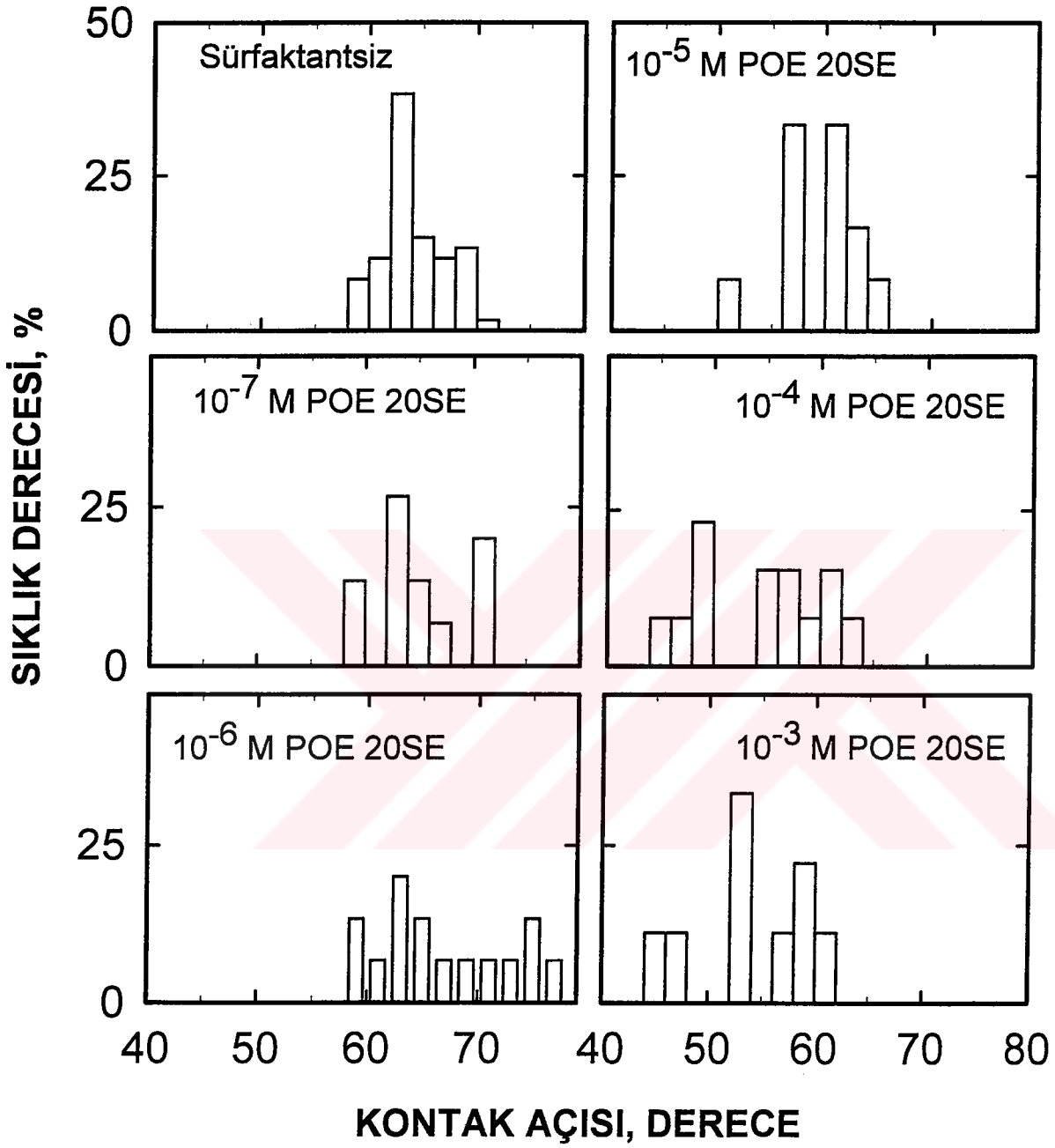
Şekil 4.34. POE 10 Lauryl Eter'in Değişik Konsantrasyonlarındaki Kontakt Açısı Ölçümlerinin Sıklık Derecesi Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi

HAVA / SU / KÖMÜR



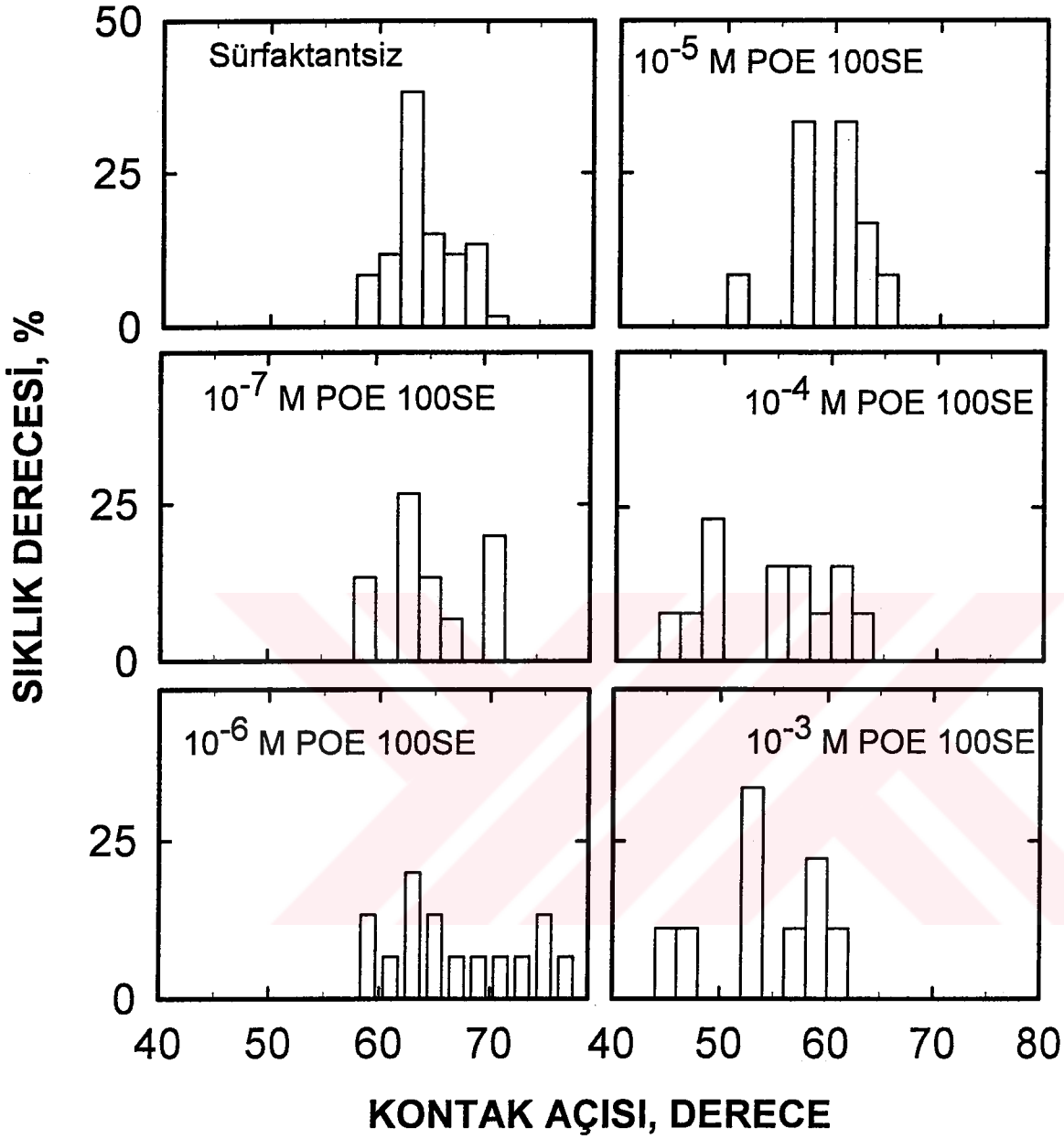
Şekil 4.35. POE 10 Tridecyl Eter'in Değişik Konsantrasyonlarındaki Kontak Açısı Ölçümlerinin Sıklık Derecesi Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi

HAVA / SU / KÖMÜR



Şekil 4.36. POE 20 Stearyl Eter'in Değişik Konsantrasyonlarındaki Kontak Açısı Ölçümlerinin Sıklık Derecesi Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi

HAVA / SU / KÖMÜR

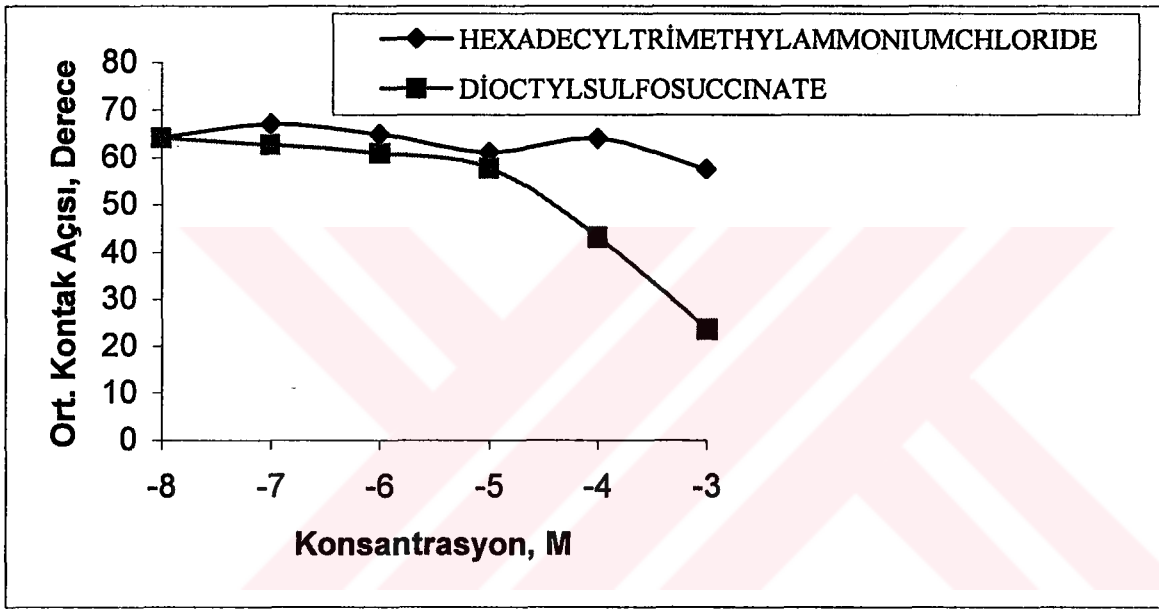


Şekil 4.37. POE 100 Stearyl Eter'in Değişik Konsantrasyonlarındaki Kontak Açısı Ölçümlerinin Sıklık Derecesi Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi

Görüldüğü gibi noniyonik tip yüzey aktif maddeler, yüksek konsantrasyonlar dışında yüzeyi negatif olarak etkilememektedir.

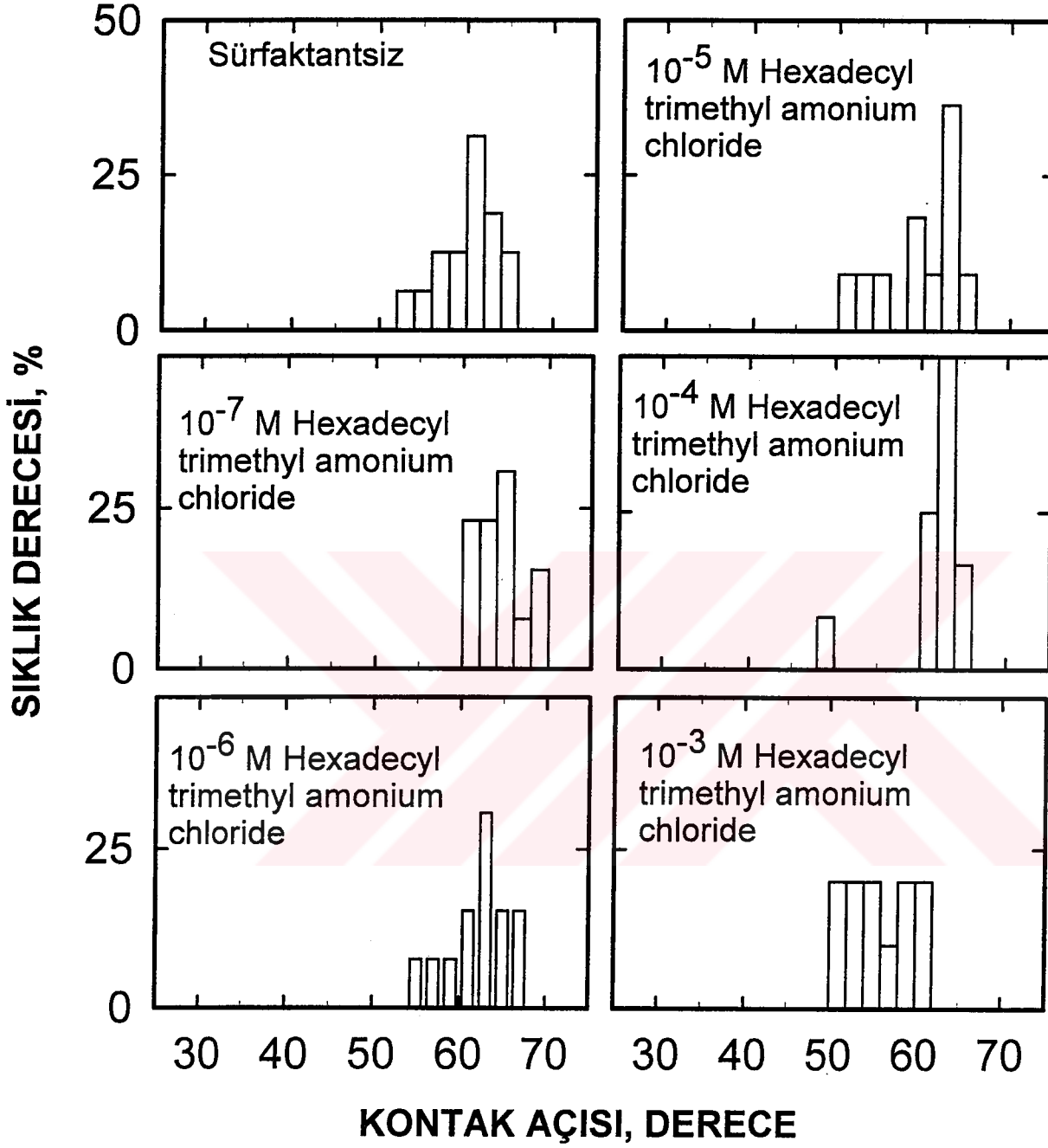
4.3.1.1.2. İyonik Tip Yüzey Aktif Reaktiflerin Etkisi

İyonik yapılı, anyonik karakterli yüzey aktif madde olarak, Dioctylsulfo succinate, katyonik karakterli yüzey aktif madde olarak Hexadecyltrimethyl ammonium chloride kullanılmıştır. 10^{-7} - 10^{-3} M arası konsantrasyonlarda hazırlanan bu yüzey aktif maddelerin, parlatılmış kömür yüzeyiyle yapmış oldukları kontak açıları ölçülmüştür. Elde edilen kontak açısı ortalama değerleri, konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak verilmektedir.



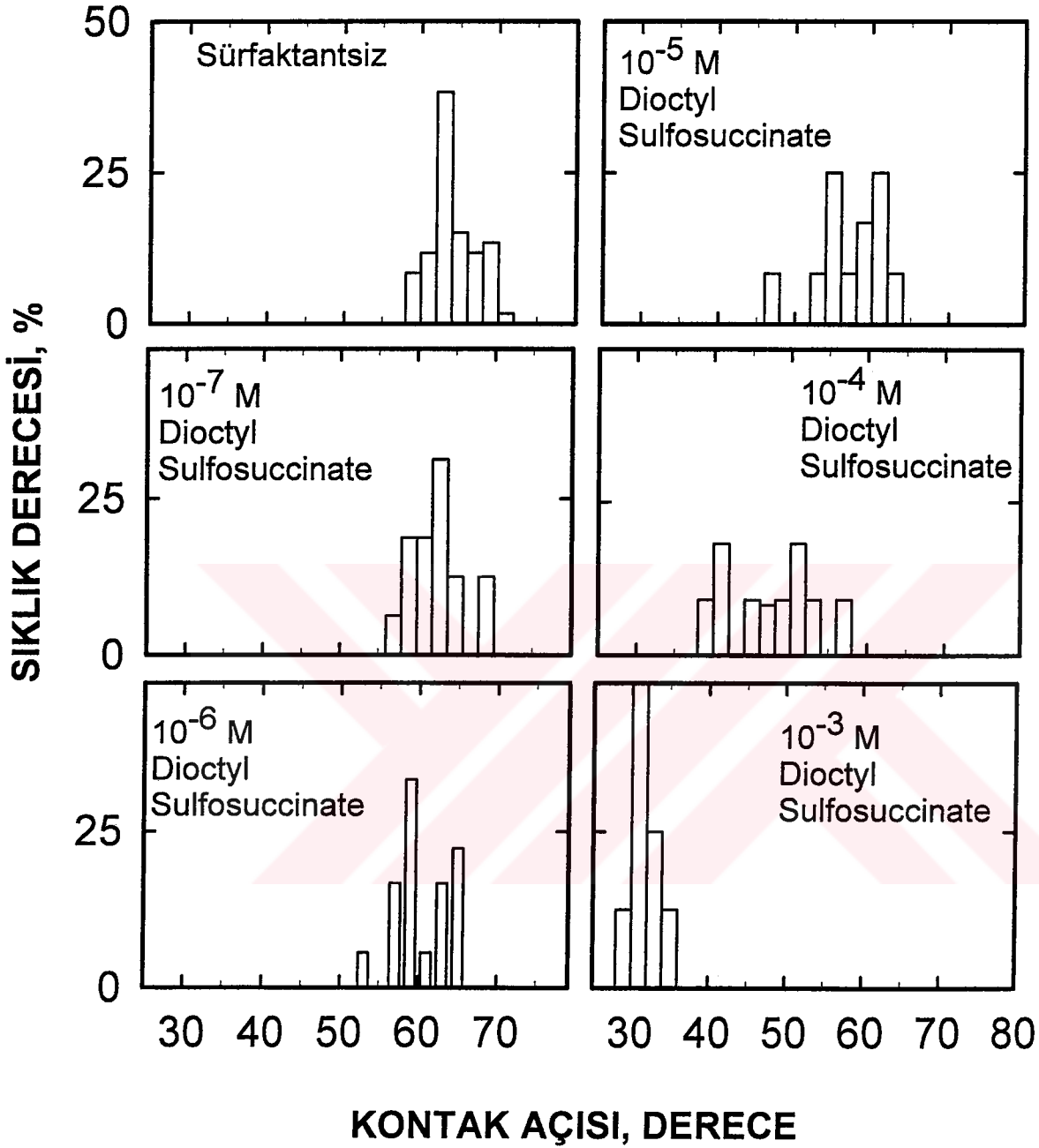
Şekil 4.38. İyonik Yapılı Yüzey Aktif Reaktiflerin Değişik Konsantrasyonlarındaki Ortalama Kontak Açısı Ölçümleri Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi

HAVA / SU / KÖMÜR



Şekil 4.39. Hexadecyltrimethylammonium Chloride'in (Katyonik) Değişik Konsantrasyonlarındaki Kontakt Açısı Ölçümlerinin Sıklık Derecesi Sonuçlarının Kömür Yüzeyine Etkisi

HAVA / SU / KÖMÜR



Şekil 4.40. Dioctylsulfosuccinate'in (Anyonik) Değişik Konsantrasyonlarındaki Kontakt Açısı Ölçümlerinin Sıklık Derecesi Sonuçlarınının Kömür Yüzeyine Etkisi

Şekil 4.38. ve Şekil 4.39., 4.40.'dan görülebileceği gibi; Dioctylsulfosuccinate kontakt açısını, 10⁻⁷ M'da 64.30'dan 62.84'e düşürmüş, daha sonra konsantrasyonun

artmasıyla azalmaya devam etmiştir. Hexadecyltrimethylammonium Chloride, 10^{-7} M'da 64.30'dan 67.11'e düşürmüştü, 10^{-6} M'da 67.46'a düşmüştü, konsantrasyonun artmasıyla azalmaya devam etmiştir.

Tüm kontak açısı çalışmaları sonucunda; 10^{-7} M'da Pluronic P-104, 10^{-6} M'da Triton X-405, 10^{-7} ve 10^{-6} M'da POE 20 Stearyl Ether, 10^{-7} ve 10^{-6} M'da POE 20 Stearyl Ether, 10^{-7} ve 10^{-6} M'da Hexadecyltrimethylammonium chloride gibi yüzey aktif maddelerin kömür yüzeyiyle yapmış oldukları kontak açısı, saf suyun kömür yüzeyiyle yapmış olduğu açıyla hemen hemen aynı veya çok az büyüktür. Bu sonuç, bu yüzey aktif maddelerin kömür yüzeyini çok az derecede hidrofob özellik kazandırdığını göstermektedir. Diğer yüzey aktif maddelerin ise, kömür yüzeyinin hidrofobik özelliğine hiç bir etkisi olmamıştır. Ancak, çok yüksek konsantrasyonlar dışında yüzeye zararlıdır değildirler. Yani, yüzeye hidrofilik özellik kazandırmazlar.

4.4.3.Yüzey Aktif Reaktiflerin Yağın Kömür Yüzeyine Yapışma Serbest Enerjisine Etkisi

Bölüm II'de açıklandığı gibi kömür tanelerinin etrafında bulunan ve ıslanmasını sağlayan suyun, yağ damlası yada hava kabarcığı ile yer değiştirmesi kolaylığı ve derecesi hakkında fikir edinilmek üzere bu sistemlerin serbest enerjileri hesaplanmıştır. Bu hesaplar, saf su ve pek çok değişik yüzey aktif reaktif ve konsantrasyonlarında yapılmıştır. Bunun amacı, hangi koşulda yağ damlasının veya kabarcığının suyun yerini alarak yüzeye yapışmaya yatkın olduğunu hesaplamaktır. Örneğin $\theta = 0$ ve $\gamma_{hs} = 30$ için $\Delta G=0$ bulunurken, $\theta=90^\circ$ ve $\gamma_{hs} = 30$ için $\Delta G=-30$ 'dur. Buna göre; birinci durumda, kömür taneleri etrafındaki suyun yerini havanın veya yağ alabilmesi yani kömür yüzeyin yağa olan ilgisinin artması sıfır ΔG 'den dolayı mümkün değildir. Bununla birlikte, kontak açısının artması ΔG değerini negatif yapacak ve yüzey etrafındaki su, hava veya yağ ile yerdeğiştirecektir. Bölüm II'de verilen $\Delta G= \gamma_{hs/ys} (\text{Cos}\theta -1)$ formülü kullanılmış ve ΔG 'nin değişik yüzey aktif maddelerin $\gamma_{hs/ys}$ ve θ 'ya etkisi dolayısıyla nasıl değiştiği hesaplanmıştır. (Çizelge 4.1)

Bu çalışmada, Pluronic L-64, Pluronic P-104, Pluronic 10R8, Triton N-101, Triton X-114, Triton X-405, POE 10 Lauryl Ether, POE 10 Tridecyl Ether, POE 20 Stearyl Ether, POE 100 Stearyl Ether ayrıca iyonik yapılı, anyonik karakterli Dioctylsulfosuccinate, katyonik karakterli Hexadecyltrimethylammonium Chloride'in varlığında ΔG değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar, Çizelge 4.1.'de ve verilmiştir.

Çizelge 4.1. Yüzey aktif reaktiflerin Yağın Kömür Yüzeyine Yapışma serbest enerjisine (ΔG) etkisi

Yüzey Aktif Reaktif Tipi	Konsantras., M	Ort. Kontak Açısı, derece	Hava-Su Yüzey Gerilimi, dyn/cm	Serbest Enerji
PLURONİC P 104	Saf su	64.30	72.00	-40.78
	-7	67,81	55,88	-34,78
	-6	62,88	43,07	-23,44
	-5	51,04	40,98	-15,21
	-4	37,43	38,20	-7,87
	-3	26,83	35,60	-3,83
PLURONİC L-64	Saf su	64.30	72.00	-40.78
	-7	62,50	58,30	-29,66
	-6	57,11	49,20	-19,79
	-5	52,40	45,60	-15,74
	-4	47,30	42,00	-12,15
	-3	31,60	39,00	-7,04
PLURONİC 10R 8	Saf su	64.30	72.00	-40.78
	-7	60,59	61,53	-31,32
	-6	58,19	58,48	-27,65
	-5	56,50	57,90	-25,94
	-4	51,57	44,33	-16,78
	-3	50,21	43,23	-15,56

Yüzey Aktif Reaktif Tipi	Konsantras., M	Ort. Kontak Açısı, derece	Hava-Su Yüzey Gerilimi, dyn/cm	Serbest Enerji
TRİTON N-101	Saf su	64.30	72.00	-40.78
	-7	62,42	71,47	-38,38
	-6	61,96	68,60	-36,35
	-5	63,96	64,13	-35,98
	-4	60,88	44,35	-22,77
	-3	32,25	32,10	-4,95
TRİTON X-114	Saf su	64.30	72.00	-40.78
	-7	51,35	70,30	-26,39
	-6	55,73	59,18	-25,86
	-5	56,79	52,50	-23,75
	-4	49,81	31,73	-11,25
	-3	34,71	30,57	-5,44
TRİTON X-405	Saf su	64.30	72.00	-40.78
	-7	64,09	64,07	-36,07
	-6	65,00	58,33	-33,68
	-5	59,22	56,40	-27,54
	-4	55,05	50,55	-21,59
	-3	48,28	42,55	-14,23

Yüzey Aktif Reaktif Tipi	Konsantras., M	Ort. Kontak Açısı, derece	Hava-Su Yüzey Gerilimi, dyn/cm	Serbest Enerji
POE 10 Lauryl Ether	Saf su	64,30	72,00	-40,78
	-7	58,97	67,72	-32,81
	-6	59,86	58,68	-29,22
	-5	59,70	47,38	-23,48
	-4	47,65	35,33	-11,53
	-3	40,00	34,43	-8,06
POE 10 Tridecyl Ether	Saf su	64,30	72,00	-40,78
	-7	56,32	64,80	-28,86
	-6	56,06	53,75	-23,74
	-5	57,14	47,20	-21,59
	-4	44,03	30,67	-8,62
	-3	27,22	28,70	-3,18
POE 20 Stearyl Ether	Saf su	64,30	72,00	-40,78
	-7	64,73	71,50	-40,98
	-6	65,07	70,70	-40,90
	-5	61,54	59,48	-31,14
	-4	63,70	43,90	-24,45
	-3	54,04	42,03	-17,35
POE 100 Stearyl Ether	Saf su	64,30	72,00	-40,78
	-7	66,67	66,33	-40,06
	-6	67,46	57,25	-35,30
	-5	58,84	52,33	-25,25
	-4	53,82	50,33	-20,62
	-3	54,50	50,23	-21,06

Yüzey Aktif Reaktif Tipi	Konsantras., M	Ort. Kontak Açısı, derece	Hava-Su Yüzey Gerilimi, dyn/cm	Serbest Enerji
Diocylsulfosuccinate	Saf su	64,30	72,00	-40,78
	-7	62,84	65,50	-35,60
	-6	60,95	60,50	-31,12
	-5	57,85	57,70	-27,00
	-4	43,17	41,43	-11,21
	-3	23,50	29,53	-2,45
Hexadecyltrimethyl Ammonium Chloride	Saf su	64,30	72,00	-40,78
	-7	67,11	69,48	-42,45
	-6	64,88	67,47	-38,83
	-5	61,18	64,33	-33,32
	-4	64,08	61,87	-34,83
	-3	57,50	54,93	-25,42

Görüldüğü gibi yağ damlası ile kömür tanesi arasındaki yapışmanın en olası olduğu durum saf su durumudur. Yüzey aktif maddeler, ΔG 'nin hala negatif olmasına karşılık bu değeri biraz düşürür. Yani hala simultane yapışma vardır. Ancak, değeri biraz daha düşük veya çok düşüktür.

Ancak, bu yüzey aktif maddelerin aglomerasyon-flotasyon yöntemine olan pozitif etkisi, Bölüm 4.2’de verilen sonuçlarda görülmüştür. Bu tezde, yüzey aktif maddelerin sisteme olan etkisi konusunda şu ana kadar yapılmış olan tüm çalışmaların ışığında; bu yüzey aktif maddelerin etkisinin, kömür yüzeyini daha hidrofobik yapmalarından çok, yağ-su arayüzeyine adsorplanarak arayüzey gerilimini düşürerek yağ damlacıklarının sayısını arttırdığı yani yağın emülsiyeye edilmesine yardımcı oldukları savunulmuştur.



BÖLÜM V

SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Şu ana kadar yapılmış olan tüm çalışmalarda, toz linyit kömürünün yağ aglomerasyonu ile zenginleştirilebilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla; %36 küllü, ASTM sınıflandırılmasına göre yaribitümlü ile bütümlü kömürler sınırında yer alan sert linyit sınıfına giren Tunçbilek Linyit kömürü üzerinde çalışılmıştır.

Çalışmaların ilk aşamasında, yağ tipi ve miktarı, karıştırma hızı ve süresi, ortamın pH'sı, tane iriliği, %-Katı oranı gibi parametrelerin aglomerasyon-flotasyon yöntemine etkileri araştırılmıştır. Bu araştırmalar sonucunda;

- Aglomerasyon flotasyon yönteminde, karbon sayısına bağlı olarak en uygun yağı tespit etmek amacıyla, %99 saflıkta spesifik yağlar kullanılmıştır. Yapılmış olan bu çalışmaya göre; en uygun sonucu Decane vermiştir.
- Yağ miktarının, aglomerasyon-flotasyon yöntemine etkilerini tespit etmek amacıyla, sabit kömür miktarına göre değişik konsantrasyonlarda Decane ile çalışmalar yapılmış ve en uygun yağ miktarının %10 olduğu tespit edilmiştir.
- Karıştırma hızının aglomerasyon-flotasyon yöntemindeki etkilerini tespit etmek amacıyla, aglomerasyon aşamasında değişik hızlardan faydalanılmıştır. En uygun sonucun %10 Decane varlığında 2000 rpm karıştırma hızı olduğu tespit edilmiştir.
- Karıştırma süresine bağlı olarak aglomerasyon-flotasyon çalışmalarında, aglomerasyon aşamasında sürenin etkisini tespit etmek amacıyla, değişik sürelerde karıştırılmış ve en uygun sürenin, 15 dk olduğu tespit edilmiştir.

- Katı oranının aglomerasyon-flotasyon yöntemine etkisinin tespiti amacıyla yapılan çalışmalarda, en uygun katı oranının %10 olduğu tespit edilmiştir.
- Ortam pH'sının etkilerini saptamak amacıyla, pH=3-6,5 (Doğal)-9'da çalışmalar yapılmış; en uygun pH olarak pH=6,5 (doğal) tescih edilmiştir.
- Aglomerasyon-flotasyon yönteminde tane iriliğinin etkisini saptamak amacıyla, -300, -100 ve -38 μ tane boyutlarında çalışmalar yapılmış ve en uygun boyut olarak -100 μ m altı tane boyutu tercih edilmiştir.
- Aglomerasyon-flotasyon yöntemde kullanılan yağın ortama verilmiş şekli, hem flotasyon şartlarında hem de aglomerasyon şartlarında denenmiş ve hem flotasyon şartlarını hem de aglomerasyon şartlarını iyileştirdiği tespit edilmiştir. Bu sonuçtan faydalanılarak, aynı şartlarda aglomerasyon-flotasyon ile flotasyonun sonuçları karşılaştırılmış ve aglomerasyon-flotasyon yönteminin flotasyon yöntemine göre çok daha iyi sonuç verdiği saptanmıştır.

Çalışmaların ikinci aşamasında, bir aglomerasyon-flotasyon aşamasında tespit edilen optimum koşullarda nonionik, anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerin aglomerasyon flotasyon yöntemine etkileri araştırılmıştır

- Yüzey aktif maddeler olarak; Pluronic P-104, Pluronic L-64, Pluronic 10R108, kullanılmıştır. Çalışmalar sonucunda, PEO/PPO/PEO tipi Pluronic L-64 ve Pluronic P-104'ün kazanma verimleri ve konsantre artığın külleri gözönüne alındığında oldukça iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.
- Pluronic L-64'ün ortama ilave şeklinin aglomerasyon-flotasyon yöntemine etkisini tespit etmek amacıyla, Pluronic L-64 ortama farklı şekillerde verilmiş ve yağ ile beraber emülsiyeye edildiği durumda en iyi sonuç verilmiştir.
- PPO/PEO/PPO grubu Pluronic 10R-8, kazanma verimini yükselttiği ancak PEO/PPO/PEO grubu Pluronic serisi kadar etkili olmadığı tespit edilmiş ve

ortama ilave şekli araştırılmıştır. Bunun sonucunda, kazanma verimleri ve konsantre kül oranları birbirine oldukça yakın çıkmıştır.

- PEO/PPO/PEO grubu Pluronic L-64 ve Pluronic P-104'ün değişik konsantrasyonlarda aglomerasyon-flotasyon yöntemine etkisi araştırılmıştır. Bu araştırmalar sonucunda 10^{-4} ve 10^{-5} M konsantrasyonlarında kazanma verimi, konsantre ve artığın külleri açısından birbirlerine oldukça yakın sonuçlar tespit edilmiş, 10^{-5} M konsantrasyon tercih edilmiştir.
- Yöntemde kullanılan %10 Dodecane miktarını düşürmek amacıyla, yağ/ yüzey aktif madde oranı sabit tutularak, azaltılmıştır. Bu durumda, %2,5 yağ ile $2,5 \times 10^{-6}$ M konsantrasyonundaki Pluronic L-64'ün kazanma verimleri, konsantrasyon ve artık külleri gözönüne alındığında ortaya çıkan sonuç, diğer yağ-yüzey aktif madde oranlarının altında olmasına rağmen oldukça çarpıcıdır.
- % 5 Dodecane ve 10^{-5} M PL-64 ile yapılan aglomerasyon flotasyon ile flotasyon sonuçlarının karşılaştırıldığında, aglomerasyon-flotasyon sonuçları oldukça iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir.
- İyonik yapılı yüzey aktif maddelerle yapılan aglomerasyon-flotasyon çalışmalarında, farklı karakterli iki yüzey aktif maddenin de birbirine oldukça yakın sonuçlar verdiği görülmüş, kazanma verimlerinde PEO/PPO/PEO grupları kadar etkili olmadıkları görülmüştür. Anyonik yapılı yüzey aktif maddelerin ise, yağ içinde emülsiye edilmesiyle daha iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir.
- Çalışmaların üçüncü bölümünde, yapılan yüzey aktif maddelerin yüzey gerimi ölçümleri, kömür yüzeyle yapmış oldukları kontak açıları ölçülmüş ve bu verilerin doğrultusunda sistemin serbest enerjisi hesaplanmıştır. Elde edilen tüm bilgiler ve aglomerasyon-flotasyon çalışmaları doğrultusunda kullanılmış olan yüzey aktif maddelerin sistem içindeki yağ damlalarının sayısını arttırdığını, yani yağı emülsiye etmeye yardımcı oldukları sonucuna varılmıştır.

- Aglomerasyon aşamasında, %10-Dodecane varlığında süreye bağlı olarak farklı karıştırma hızları denenmiş ve 5 dakika süre ile 2000 rpm, 5 dakika süreyle 1000 rpm, 5 dakika süreyle de 500 rpm devirlerde karıştırılarak toplam 15 dakika aglomerasyon süresi tamamlanmıştır. Ancak, kazanma veriminin yükselmesine rağmen kül oranının da arttığı saptanmıştır.

Aglomerasyon çalışmalarında aglomerasyon üretimi başarılmıştır. Ancak, aglomerat boyutları çok büyük olmadığı gibi fiziksel dayanımları da düşük olmuştur. Bu nedenle de aglomeratların elenerek kazanımı mümkün olmadığından aglomeratların flotasyon ile kazanımı yoluna gidilmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışmada hedeflenen Tunçbilek linyiti örneğinde, düşük ranklı kömürlerin yağ aglomerasyonu ile kazanımı çalışmalarında alternatif metodlara göre iyi sayılabilecek sonuçlar elde edilmiştir. Çalışmada, temel hedef olan aglomerasyonda etken olan parametreleri tespit etmek olduğundan saf yağlar kullanılmış ve burada yağ tipinin linyitler açısından çok önemli bir parametre olduğu görülmüştür. Bunun yanında, aglomerasyon şartlarında, meydana gelen değişimlerde sonuçlara oldukça etkisinin olduğunu dolayısıyla da aglomerasyon şartlarının hassas olarak kontrol edilmesi gerektiğini göstermiştir. Yapılan araştırmalardan hedeflenen sonuçlara ulaşılmış ve endüstriyel araştırmalara yönelik yapılacak çalışmalar için önemli temel bilgiler üretilmiştir. Ancak çalışmaların devamında, kimyasal özellik açısından bu çalışmada tespit edilen, niteliklere uygun endüstriyel yağların ve yöntemin maliyetini düşürücü en etkin yüzey aktif maddelerin araştırılması veya ortamda kullanılan yağın aglomeratlardan geri kazanımı gibi konular üzerinde çalışılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Aplan, F.F., (1993). Coal Properties Dictate Coal Flotation Strategies, Gaudin lecture, Transactions of AIME, Vol. 297, pp.83-96.
- Aplan, F., & Arnold, B.J., (1991). Flotation, Coal Preparation, 5th Edition, pp.450-485.
- Aplan, F.F., (1989). Coal Flotation--The Promise and the Problems, Advances in Coal and Mineral Processing Using Flotation, Ed.by Chander and R.R. Klimpel, SME, Littleton, Co., pp.95-104.
- Arnold, B.J., & Aplan, F.F., (1989). The Hydrobicity Of Coal Macerals, Fuel, Vol.68, pp.651-658.
- ASTM, (1979). Annual Book of Standards, Vol. 26, Designation 388-77.
- Atak, S., Önal,G., (1991). Kömür Hazılama ve Tesisleri, Kömür, Bl.10, ss 237-291.
- Bhattacharyya, R.N., Moza, A.K., Sarkar, G.G., (1977). Rule of Operating Variables In Oil Agglomeration Of Coal, Agglomeration 77, AIME, pp.931-938.
- Botsaris,G.D. & Glazman,Y.M., (1988). Stability And Coal Reology, Interfacial Phenomena in Coal Technology, Surfactant Science Series, V.32.
- Burkin, A.R., Bramley, J.V., (1963). Flotation With Insoluble Reagents II.Effects Of Surface Active Reagents On The Spreading Of Oil At Coal-Water Interfaces, Journals Of Applied Chemistry, Vol.13, pp.417-422.

- Campbell, J.A.L., Sun, S.C., (1970). Bituminous Coal Elektrokinetics, Transactions of AIME, Vol.247, pp.111-114.
- Capes, C.E., (1980). Principles And Applications Of Size Enlargement in Liquid Systems, Fine Particles Processing, AIME, Vol.2, ss.1442-1462.
- Capes, C.E., McIlhinney, A.E., Sirianni, A.F., (1977). Agglomeration From Liquid Suspension-Research And Applications, Agglomeration 77, AIME, Series 2, pp 911-929.
- Capes,C.E., Jonasson, K.A., (1988). Application Of Oil-Water Of Coals In Beneficition. Interfacial Phenomena in Coal Technology, Surfactant Science Series, V.32.
- Chander, S., Polat, H., Polat, M., (1995). High Efficiency Coal Cleaning by a High Shear Treatment-Flotation Process. Proceeding Of The High Efficiency Coal Preparation Symposium, pp.198-205
- Demirel, H., (1977). Toz Kömürün Küresel Aglomerasyonla Kazanılması. Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik V. Kongresi
- Demirel, H., Özdağ, H., (1977). Küresel Aglomerasyon Yöntemindeki Gelişmeler, Türkiye Madencilik Bilim ve Teknik V.Kongresi
- Garcia, A.B, Martinez-Torazona MR.,Vega J.M.G., (1996). Cleaning of Spanish High-Rank Coals By Agglomeration With Vegetables Oils, Fuel No 7, pp.885-890.
- Garcia, AB, Martinez-Torazona, M.R.,Vega, J.M.G., Wheelock T.D., (1998). On The Role Of Oil Wetting The Cleaning Of High Rank Coals By Agglomeration, Fuel, Vol.77, No.5, pp.387-392.
- Garcia, A.B, Vega J.M.G., Martinez-Torazona, M.R., (1997). The Removal Of Inorganic Elements From High Rank Coal By Agglomeration With Vegetable Oils, ICCS, pp.511-514.

- Ghianani, M.C., Ciccu, R.P., Santa, F., (1989). Oils as Collectors in Low-Rank Coal Flotation, Advances in Coal And Mineral processing Using Flotation, SME, Littleton, CO, pp.266-270
- Guerra, E.A., Rubio, J., Solari J.A., (1986). A Comperative Study Of Oil Based Beneficiation Processes Of Ultrafine Brazilian Coals, 10th International Coal Preparation Congress, pp.105-120.
- Gutierrez-Rodriguez, J.A., Purcell, J.R., Aplan, F.F., (1984). Estaminating The Hidrophobicity And Flotability Of Coal, Colloids And Surfaces, Vol.12, pp.1-25.
- Gürses, A., Doymuş, K., Bayrakçeken, S., (1997). Evaluation of Response Of Brown Coal To Selektive Oil Agglomeration By Zeta Potantial Measurements Of The Agglomerates, Fuel, Vol 76, No 14/15 pp.1439.
- Gürses, A., Doymuş, K., Bayrakçeken, S., (1997). Evaluation Of Response Of Brown Coal To Selektive Oil Agglomeration By Zeta Potential Measurements Of The Agglomerates. Fuel, Vol.76 S.14/15, ss.1439.
- Holland, F.A., Chapman, F.S., (1966). Liquid Mixing And Processing Stirred Tanks, Reinhold Publishing, Newyork, NY.
- Hosley, R.M., Smith, H.G., (1951). Princeples Of Coal Flotation, Fuel, Vol.30, pp.54-63.
- Hoşten,Ç.,Uçbaş,Y., (1989). Zonguldak Taşkömürleri Üzerinde Yağ Aglomerasyonu Çalışmaları, Türkiye Madencilik Bilimsel Ve Teknik 11.Kongresi, ss.355-364.
- İbrahim, B., (1987). Kömür Petrografisi Teknikleri ve Endüstriyel Uygulamaları. Madencilik, No 26, Sayı 4, SS 31-39.
- Keller, D.V. & Burry, W., (1987). An Investigation Of A Seperation Process Involving Liquid-Water-Coal Systems, Colloids and Surfaces Vol 22 pp.37-50.
- Kemal., M, Arslan V., (2000). Toz Kömürlerin Değerlendirilmesinde Yeni Teknolojiler, V. Kömür Teknolojisi Ve Kullanım Semineri

Lai, R.W., Gray, M.L., Richardson, A.G., Chiang, B.H., Size Reduction And Selective Agglomeration Of Coal: Technical Feasibility Cleaning Pittsburg Seam Coal With Isooctane.

Laskowski, J.S., Parfitt, G.D., (1988). Interfacial Phenomena in Coal Technology, Vol.32 pp.280-323.

Laskowski, J.S. & Parfitt, G.D., (1988). Elektrokinetics Of Coal-Water Suspensions, Interfacial Phenomena in Coal Technology, Surfactant Science Series, V.32.

Lin, Y., Liu, H., (1996). Zeta Potential Of A Subbituminous Coal And Its Effect On Particle Agglomeration, Minerals And Metallurgical Processing, ss.31-35.

Lyklema, J., (1977). The Colloidal Background Of Agglomeration, Agglomeration 77, AIME, Series 2, pp 22-36.

Moxton, N.T., Bensley, C.N., Keast-Jones, R., Nicol, S.K., (1987). Insoluble Oils in Coal Flotation: The Effects Of Surface Spreading And Pore Penetration, International Journal Of Mineral Processing Vol.21 pp.261-274.

Nakoman, E., (1971). Kömür; MTA Enstitüsü Yayını, Ankara.

Nguyen, Y.V., Row, R., Oil Agglomeration Of Coal With Oil Recovery

Onlin, T., Aplan, F.F., (1987). Use Of Oily Collectors For The Flotation Of Coals Of Various Ranks, SMS Annual Meeting, Denver, CO., February 25, Abstract Booklet, pp.108.

Osborne, D.G., Graham, J.M., Elliot, L.K., (1996). New Coal Utilisation Technologies, Minerals Engineering, Vol.11, No:12, pp 1191-1199.

Owen, J.W., (1988). Enhancement of Mechanical Dewatering, Interfacial Phenomena in Coal Technology, Surfactant Science Series, Vol.32.

Özbayoğlu, G., (1979). Taşkömürlerinin Petrografik İçeriklerinin Doğal Yüzebilirliğe Etkisi, VI. Türkiye Madencilik ve Bilimsel Teknik Kongresi.

- Özpeker, I. (1991). Kömür Oluşumu Petrografisi Ve Sınıflandırılması, Kömür, ss 8-69.
- Polat, H., (1995). The use of PEO/PPO Tri Block Co-Polymers to Enhance Fine Coal Cleaning By Flotation. A Thesis in Mineral Processing, Doctor of Philosophy.
- Pawlak, W., Godgard, R., Turak, A., Janiak, J., Ignasiak, B., (1985). 10th Annual Conference On Fuel Science And Conversion EPRI, California.
- Pawlak, W., Turak, A., Janiak, J., Briker, Y., Ignasiak, B., (1986). Oil Agglomeration Of Low-Rank Coals And Development Of Methods For Recovery Af Oil From Agglomerates, 11th Annual EPRI Contractors' Conference On Clean Liquid And Solid Fuels, Polo Alto.
- Pawlak, W., Turak, A., Janiak, J., Briker, Y., Ignasiak, B., (1987). Coal Upgrading By Selective Agglomeration, 12th Annual Conference On Fual Science And Conversion EPRI, California
- Pawlak, W., Janiak, J., Turak, A. Agnasiak, B., (1987). Fundamentals Of The Aglofloterm Process For Beneficiation Of Coals, 1987 International Conference On Coal Science.
- Pawlak, W., Turak, A., Agnasiak, B., (1985). Selective Agglomeration Of Low Rank Bituminous And Subbituminous Cretaceous Coals, 4th International Symposium On Agglomeration.
- Rosenbaum, J.M., Fuerstenau, D.W., (1984). On The Veriation of Contact Angles With Coal Rank, International Journal Of Mineral Processing, Vol.12, pp.313-316.
- Sun, S.C., (1954). Hypothesis For Different Floatabilities Of Coals, Carbons And Hydrocarbon Materials, Transactions of AIME, Vol.199, pp.67-75.
- Swanson, A.R., Bensley, C.N., Nicol, S.K., (1997). Some Fundamental Aspects Of The Selective Agglomeration Of Fine Coal, Agglomeration 77, AIME, Vol.2, ss.939-951.

- Uçbaş, Y., (1991). Süspansiyonlarda Geliştirilen Koagülasyon, Flokülasyon Ve Aglomerasyon İşlemlerinin Oluşum Mekanizmaları, Anadolu Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Mesleki Gelişme Seminerleri.
- Vega, J.M.G., Martinez, M.R., Garcia A.B., (1995). Selective Agglomeration Of High Rank Coals With Vegetable Oil, Proceedings Of The Eights Int.Conference On Coal Science, pp.1569-1571.
- Winans, R.E., Crelling, J.C., (1983). Chemistry and Charecterization of Coal Macerals, ACS Symposium, Series 252.
- Lin, Y., Liu, H., (1996). Zeta Potantial Of A Subbituminous Coal And Its Effect On Particle Agglomeration, Minerals And Metalurgical Processing, pp 31-39.
- Yu, Q., Ye, Y., Miller, D.J., (1990). A Study Of Surfactant/Oil Emulsions For Fine Coal Flotation, Coal Preparation, Vol.5, pp.147-166.