

29384

T.C.
YILDIZ TEKNİK UNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AMASRA KÖMÜRÜNÜN FLOTASYONU VE DEMİNERALİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Müh. Selma SAĞLAM

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

İSTANBUL 1993

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yapılmasına olanak sağlayan değerli hocam Doğ. Dr. Sabriye PİŐKİN'e teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmalarım sırasında değerli vaktini ayırarak bana destek olan arkadaşım Ersan DİVRİKLİOĞLU'na, deneysel çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan Kimya Yüksek Mühendisi Mesut AKGÜN'e, ödevin yazılmasında büyük yardımlarını gördüğüm Kimya Mühendisi Hülya YETGİNBALTACI'ya ve Kimya Yüksek Mühendisi Nalan ADAŐOĐLU'na sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Yerkürenin bilinen en önemli yeraltı kaynaklarından birisi kömürdür. Kalitenin yükseltilmesi için içindeki safsızlıklardan temizlenmesi gerekir. Bu amaçla yapılan zenginleştirme yöntemlerinden birisi flotasyondur.

Flotasyon, bazı katı parçacıklardan adezyon kuvvetine dayanarak diğer parçacıklardan suyun içinde ayrılmasını sağlayan kimyasal bir prosestir. Küçük tane boyutunda uygulanan flotasyonda, pulpa uygun reaktiflerin ilavesi ile kömür partikül yüzeylerinin hidrofob özelliği artırılmakta ve inorganik maddeler bastırılarak zenginleştirme sağlanmaktadır.

Yapılan çalışmada uzun süre atmosfer etkisinde kalmış yüksek şist içerikli oksitlenmiş Amasra kömürünün flotasyonunda flotasyon verimine etki eden faktörler, laboratuvar şartlarında incelenerek, tesis şartlarına göre düşük küllü bir lavenin kazanılması amaçlanmıştır.

Ayrıca kullandığımız oksitlenmiş kömür yüksek oranda şist içerdiği için demineralizasyon işlemine tabi tutularak inorganik maddelerin uzaklaştırılmasına çalışılmıştır. Bu amaçla baz çözeltisi olarak NaOH, asidik çözelti olarak HCl, H_2SO_4 , HNO_3 , HF maddelerinin değişik konsantrasyonları kullanılmıştır.

SUMMARY

Globe's one of the most important resource is coal. In order to get better quality, coal should be cleaned from its impurities. One of the method for the purification is flotation.

Flotation is a chemical process that helps some of the solid pieces to get separated from the other pieces in the water under the power of adhesion if flotation is applied on small sized particles with the addition of some suitable pulp reagents it will improve hydrophobic quality on the surfaces of the coal particles and by suppressing the organic material richness will be ensured.

In this research project the flotation of high schiefer contained and oxidised Amasra coal which has been under the effect of atmosphere for long time, the factors that effects flotation in a positive way has been targeted to produce low ashed clean coal.

Because of containing high percentage of schiefer the oxidised coal we used in here has been worked on by demineralization in order to remove some inorganic materials. For that reason NaOH has been used as bases HCl, H_2SO_4 , HNO_3 and HF's different concentration has been used as acidic.

İÇİNDEKİLER**SAYFA**

TEŞEKKÜR	i
ÖZET	ii
SUMMARY	iii
İÇİNDEKİLER	iv
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	ix
1. BÖLÜM	
GİRİŞ	1
2. BÖLÜM	
2.1. Kömürün Oluşumu ve Yapısı	3
2.2. Taşkömürü ve Özellikleri	4
2.3. Amasra Kömürünün Özellikleri ve Kullanımı	6
2.4. Kömürün Flotasyon Yeteneği	8
2.5. Kömürün Oksidasyonu ve Flotasyona Etisi	9
3. BÖLÜM	
3.1. Flotasyon	11
3.1.1. Temas Açısı ve Islanma	12
3.1.2. Elektriksel Çift Tabaka	14
3.1.3. Zeta Potansiyeli	16
4. BÖLÜM	
4.1. Kömür Flotasyonu	18
4.2. Kömür Flotasyonunda Kullanılan Reaktifler	20
4.2.1. Toplayıcı Reaktifler	20
4.2.2. Köpük Yapıcı Reaktifler	20
4.2.3. Çöktürücüler	21

5. BÖLÜM

5.1. Kömürün Demineralizasyonu	22
--------------------------------------	----

6. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1. Ön Hazırlık İşlemleri	24
6.2. Kimyasal Analizler	24
6.3. Elek Analizi	28
6.4. Flotasyon Denemeleri	28
6.4.1. Flotasyon Makinası	29
6.5. Denemeler ve Sonuçları	30
6.6. Oksitlenmiş ve Oksitlenmemiş Amasra Kömürünün Elektrokinetik Potansiyelinin Ölçülmesi ve Alınan Sonuçları	54
SONUÇ VE TARTIŞMA	58
6.7. Demineralizasyon Denemeleri	61
SONUÇ VE TARTIŞMA	63
KAYNAKLAR	65

TABLO LİSTESİ**SAYFA**

Tablo: 2.1 Türkiye'de Mevcut Taşkömürlerinin Bilinen Özellikleri	6
Tablo: 2.2 Kömürde Bulunan İnorganik Safsızlıkların Sınıflandırılması	10
Tablo: 6.1 Kimyasal Analiz Sonuçları	28
Tablo: 6.2 Ön Karıştırma Süresi 5 Dakika için Flotasyon Sonuçları	32
Tablo: 6.3 Ön Karıştırma Süresi 10 Dakika için Flotasyon Sonuçları	34
Tablo: 6.4 Ön Karıştırma Süresi 15 Dakika için Flotasyon Sonuçları	35
Tablo: 6.5 Ön Karıştırma Süresi 20 Dakika için Flotasyon Sonuçları	37
Tablo: 6.6 Ön Karıştırma Süresi 1 Dakika için Flotasyon Sonuçları	38
Tablo: 6.7 Ön Karıştırma Süresi 2 Dakika için Flotasyon Sonuçları	40
Tablo: 6.8 Ön Karıştırma Süresi 3 Dakika için Flotasyon Sonuçları	41
Tablo: 6.9 Ön Karıştırma Süresi 4 Dakika için Flotasyon Sonuçları	43
Tablo: 6.10 İlk 20 Dakika için Ön Karıştırma Süresinin Konsantre Miktarına Etkisi	44
Tablo: 6.11 Kimyasal Analiz Sonuçları	46

Tablo: 6.12 Ön Karıştırma Süresi 5 Dakika için Flotasyon	
Sonuçları	47
Tablo: 6.13 Ön Karıştırma Süresi 10 Dakika için Flotasyon	
Sonuçları	48
Tablo: 6.14 Ön Karıştırma Süresi 15 Dakika için Flotasyon	
Sonuçları	49
Tablo: 6.15 Ön Karıştırma Süresi 20 Dakika için Flotasyon	
Sonuçları	50
Tablo: 6.16 Ön Karıştırma Süresinin Konsantre Miktarına	
Etkisi	51
Tablo: 6.17 300, 350, 400 °C Sıcaklıkta Isıtılmış Kömürün	
Kül ve Kükürt Analiz Sonuçları	52
Tablo: 6.18 300, 350, 400 °C Sıcaklıkta Isıtılmış Kömürün	
Flotasyon Sonuçları	53
Tablo: 6.19 10 ⁻³ Konsantrasyonda Çözeltilerle Yapılan	
Flotasyon Sonuçları	54
Tablo: 6.20 FeCl ₃ Çözeltisiyle Oksitlenmiş ve Normal	
Kömürlerin Konsantrasyon Değişimine Karşı	
mV Cinsinden Zeta Potansiyelleri	55
Tablo: 6.21 CrCl ₃ Çözeltisiyle Oksitlenmiş ve Normal	
Kömürlerin Konsantrasyon Değişimine Karşı	
mV Cinsinden Zeta Potansiyelleri	55
Tablo: 6.22 BaCl ₂ Çözeltisi ile Normal Kömürlerin	
konsantrasyon Değişimine Karşı mV Cinsinden	
Zeta Potansiyelleri	56

Tablo: 6.23 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ Çözeltisi ile Oksitlenmiş ve Normal Kömürlerin Konsantrasyon Değişimine Karşı mV Cinsinden Zeta Potansiyelleri	56
Tablo: 6.24 CuSO_4 Çözeltisi ile Oksitlenmiş Kömürün Konsantrasyon Değişimine Karşı mV Cinsinden Zeta Potansiyelleri	57
Tablo: 6.25 %10'luk HCl , H_2SO_4 , HNO_3 ve NaOH ile Yapılan Ardışık Demineralizasyon Kimyasal Analiz Sonuçları	61
Tablo: 6.26 %20'lik HCl , H_2SO_4 , HNO_3 ve NaOH ile Yapılan Ardışık Demineralizasyon Kimyasal Analiz Sonuçları	62
Tablo: 6.27 %30'luk HCl , H_2SO_4 , HNO_3 ve NaOH ile Yapılan Ardışık Demineralizasyon Kimyasal Analiz Sonuçları	62
Tablo: 6.28 %10, %20, %30 HF Kullanılarak Yapılan Ardışık Demineralizasyon Kimyasal Analiz Sonuçları	63
Tablo: 6.29 Ardışık İki Asit ve NaOH ile Yapılan Demine- ralizasyon Kimyasal Analiz Sonuçları	63

ŞEKİL LİSTESİ**SAYFA**

Şekil: 3.1 Temas Açısı ve Gerilim Kuvvetleri	13
Şekil: 3.2 Gouy-Chapman Elektriksel Çift Tabaka Modeli	15
Şekil: 3.3 Stern Çift Tabaka Modeli	17
Şekil: 6.1 Flotasyon Makinası ve Flotasyon Uygulaması	29
Şekil: 6.2 Ön Karıştırma Süresi 5 Dakikanın Flotasyona Etkisi	33
Şekil: 6.3 5 Dakika için Isıl Değeri ile Flotasyon Süresi Arasındaki ilişki	33
Şekil: 6.4 Ön Karıştırma Süresi 10 Dakikanın Flotasyona Etkisi	34
Şekil: 6.5 10 Dakika için Isıl Değeri ile Flotasyon Süresi Arasındaki ilişki	35
Şekil: 6.6 Ön Karıştırma Süresi 15 Dakikanın Flotasyona Etkisi	36
Şekil: 6.7 15 Dakika için Isıl Değeri ile Flotasyon Süresi Arasındaki ilişki	36
Şekil: 6.8 Ön Karıştırma Süresi 20 Dakikanın Flotasyona Etkisi	37
Şekil: 6.9 20 Dakika için Isıl Değeri ile Flotasyon Süresi Arasındaki ilişki	38
Şekil: 6.10 Ön Karıştırma Süresi 1 Dakikanın Flotasyona Etkisi	39
Şekil: 6.11 1 Dakika için Isıl Değeri ile Flotasyon Süresi Arasındaki ilişki	39

Şekil: 6.12 Ön Karıştırma Süresi 2 Dakikanın Flotasyona Etkisi	40
Şekil: 6.13 2 Dakika için Isıl Değeri ile Flotasyon Süresi Arasındaki ilişki	41
Şekil: 6.14 Ön Karıştırma Süresi 3 Dakikanın Flotasyona Etkisi	42
Şekil: 6.15 3 Dakika için Isıl Değeri ile Flotasyon Süresi Arasındaki ilişki	42
Şekil: 6.16 Ön Karıştırma Süresi 4 Dakikanın Flotasyona Etkisi	43
Şekil: 6.17 4 Dakika için Isıl Değeri ile Flotasyon Süresi Arasındaki ilişki	44
Şekil: 6.18 İlk 20 Dakika için Ön Karıştırma Süresi ile % Yanabilir Verim Arasındaki ilişki	45
Şekil: 6.19 İlk 20 Dakika için Ön Karıştırma Süresi ile Isıl Değeri Arasındaki ilişki	45
Şekil: 6.20 Ön Karıştırma Süresi 5 Dakikanın Flotasyona Etkisi	47
Şekil: 6.21 Ön Karıştırma Süresi 10 Dakikanın Flotasyona Etkisi	48
Şekil: 6.22 Ön Karıştırma Süresi 15 Dakikanın Flotasyona Etkisi	49
Şekil: 6.23 Ön Karıştırma Süresi 20 Dakikanın Flotasyona Etkisi	50
Şekil: 6.24 Ön Karıştırma Süresi ile % Yanabilir Verim Arasındaki ilişki	51

Şekil: 6.25 FeCl_3 , CrCl_3 , BaCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve CuSO_4 Çözeltileri ile Oksitlenmiş Kömürün Konsan- trasyon Değişimine Karşı Zeta Potansiyeli Değişimi	57
Şekil: 6.26 FeCl_3 , CrCl_3 , BaCl_2 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ Çözeltileri ile Normal Kömürün Konsantrasyon Değişimine Karşı Zeta Potansiyeli Değişimi	58



I. BÖLÜM

GİRİŞ

Flotasyon yöntemi, gravite yöntemleri ile zenginleştirilmeleri mümkün olmadığı için kıymetsiz kabul edilen, pek çok düşük dereceli veya kompleks yapıllı cevher yatağının işletilmesini mümkün kılarak madencilik endüstrisinin gelişmesine yol açmıştır. Zamanımızda bakır, çinko, kurşun, gümüş gibi metallerin dünya ihtiyacının büyük bir kısmı flotasyon ile elde edilmektedir.

Flotasyonla kazanılan diğer metalik mineraller arasında manganez, krom, kolombiyum, vanadyum, germanyum, antimuan, bizmut, volfram sayılabilir. Metalik mineraller dışında fosfat mineralleri, florit, feldspat, barit gibi pek çok endüstriyel mineraller flotasyonla zenginleştirilirler.

Madencilik endüstrisi dışında kimya endüstrisi, kâğıt ve yiyecek maddeleri hazırlama endüstrisinde de flotasyon yönteminden yararlanılır. (1)

İlk flotasyon çalışmaları, sudan ağır olan mineralleri yüzdürmek amacıyla, yağ ve su karıştırılarak su yüzeyinde bir yağ tabakası oluşturulup mineralin yağ tabakasına tutunması şeklinde uygulanmıştır. Bu flotasyona yağ flotasyonu denir. Mineral parçacıklarının birkaç cm kalınlığında bir köpük içinde toplanmasına köpük flotasyonu denir.

Pulp içine gaz gönderilmesi ilk defa 1877'de Almanya'da Bessel kardeşler tarafından denendi. Gazın pulp içine ya

karıştırma veya üfleme yolu ile direkt sevki 1910 ve 1914 yıllarında Hoover ve Forrester tarafından bulundu. (1)

Flotasyon pulpuna gaz verilmesi dışında kullanılan kimyasal maddelerin cinsi ve miktarı da tarihsel gelişim boyunca çeşitli değişiklikler gösterdi. Önceleri flotasyonda sadece yağlar kullanılıyordu. Greenway, Sulman, Higgins 1909'da keton, aldehit, ester gibi suda eriyen köpürtücü reaktifleri tavsiye ettiler. Bunlar çamyagının bileşiminde bulunan esas kimyasal maddelerdir.

1915-1922 arasında toplayıcı (collector) deyimi, istenilen minerali köpükte toplayan, köpürtme özelliği olmayan bazı yağlar için kullanıldı. Bu süre içinde, yağ sınıfından olmayan bazı azotlu ve kükürtlü organik maddelerin özellikle sülfür minerallerinin flotasyonunda olumlu sonuçlar verdiği ve bu mineralleri köpükte topladığı görüldü. 1925'te Keller tarafından, suda çok iyi eriyen alkali ksantatların çok tesirli kollektör özelliğe sahip oldukları ortaya kondu. Ditiofosfatların sülfür mineralleri flotasyonunda, sabunların ise oksit minerallerinin flotasyonunda kullanılması ile bu konuda daha ileri adımlar atıldı. Zamanımızda, aminlerin flotasyon özellikleri de incelenerek, pozitif işaretli organik iyonların (katyonik kollektör), silikatların flotasyonundaki önemli yeri bulundu. (1)

II. BÖLÜM

2.1. Kömürün Oluşumu ve Yapısı

Havanın oksijeni ile yanabilen ve %55-95 arasında serbest veya bileşik halinde karbon içeren organik kökenli kayalara kömür denir.

Kömür içerik olarak üç gruba ayrılır.

- a) Temiz kömür (organik madde),
- b) İnorganik maddeler (mineral kısım),
- c) Nem.

İnorganik maddeler, organik yapıdan ayrı mineral partikülleri halinde kömürün gözeneklerindeki suda çözünmüş olarak veya organik materyale bağlı olarak bulunmaktadır.

Kömürün ana elemanı karbondur. Bu yüzden, oluşumu karbon oranına bağlıdır. Kömürün oluşumu için belirli şartların biraraya gelmesi gerekmektedir. Sık ormanlar, yağışlı ve sıcak iklim, bataklığın meydana gelmesi, bitkilerin tamamen su altında kalarak hava ile bağıntılarının kesilmesi, bataklık zemini çökerken gelen suların sürüklediği kum ve kil ile üzerlerinin örtülmesi, bu olaylar devam ederken mantar ve bakteriler gibi küçük canlıların faaliyet göstermesidir. Bundan sonraki aşama ise taş kömürünün oluşması için gerekli olan yüksek basınç ve sıcaklığın mevcut olması.

Kömürleşme, sıcaklığa bağlı olarak oksijen, hidrojen ve uçucu madde bileşenleri azalırken karbon içeriğinin artması ile tamamlanır.

Kömür yandığı zaman bünyesindeki yanıcı kükürt, havanın oksijeni ile birleşerek kükürt dioksit gazı oluşur. Yanmayan kükürtler de sülfat halinde külde kalır. Kömürde kükürt oranının fazla olması stoklandıkları zaman kendi kendine ısınma ile yanmalarına neden olur. Kükürdü yüksek kömürlerin yakılması çevre kirliliği bakımından da büyük önem taşır. Ayrıca yanma gazlarının içinde bulunan su buharı ile sülfürik asit oluşturarak kullanıldığı yerlerde aşınmaya neden olur.

Kömürün yüksek nem oranı, ısı değerini düşüren en önemli etkenlerden biridir. Kömürdeki nemin büyük bir kısmı kurutma yoluyla arıtılarak ısı değeri yükseltilebilir.

Bir diğer etken de kül oranıdır. Her türlü tüketimde fazla kül miktarı arzu edilmez. Ev yakıtı olarak %20'den fazla kül oranı problem yaratır. (3, 4)

Kömürün çeşitli devirlerdeki oluşumları aşağıdaki sırayı takip eder.

- 1) Turba,
- 2) Linyit kömürü,
- 3) Taş kömürü,
- 4) Antrasit,
- 5) Grafit. (4)

2.2. Taş Kömürü ve Özellikleri

Taş kömürü "bitki fosillerinden oluşmuş bir katı yakıt" olarak tanımlanır. Sınıflandırma da uçucu madde oranları, kimyasal bileşimleri, ısı değerleri ve koklaşma özelliklerine göre yapılır. Genellikle karbonifer ve permien jeolojik

devirlerinde oluşan taş kömür yataklarına dünyanın her yerinde rastlanır.

Taş kömürünün kullanım alanları arasında en büyük payı metalurji ve elektrik sanayii almaktadır. Daha sonra endüstri ve ev yakıtı tüketimi gelmektedir.

Ülkemizde, Karadeniz sahilinde 10.000 km².lik bir alana yayılmış olan kömürlü karbonifer formasyonları Ereğli'den başlayarak Kandilli, Zonguldak, Amasra, Pelitovası, Azdavay, Söğütözü'ne kadar uzanmaktadır. Bu alanın tümü "Zonguldak Havlisi Taş Kömür Havzası" olarak adlandırılmıştır.

Havzadaki koşulların çok zor, doğal yapı olaylarının fazla olması, damarların kalınlık ve eğimlerinin homojen olmaması, grizu miktarının fazla olması ve kısmen denizaltı çalışması nedeniyle kazı ve üretim yöntemlerinde mekanizasyon tam olarak uygulanamamaktadır.

Havzadaki kömürlerin ortalama kimyasal özellikleri şöyle özetlenebilir.

Su: %8

Kül: %11

Uçucu Madde: %26

Sabit Karbon: %55

Kükürt: %1

Alt Isıl Değeri: 6600 kcal/kg

Üst Isıl Değeri: 6800 kcal/kg

Kln Ergime Noktası: 1350 C

Kömürlerin kullanımında genel olarak tane boyutu çok önemli bir faktördür. Çeşitli boyutlardaki kömürler değişik amaçlar için kullanılırlar. Üretim boyutu kömürler, direkt olarak evlerde ve enerji santrallerinde; 125 mm üstü kömürler, elle yakılan ocaklarda; 18-50 mm arası kömürler, küçük sanayi ocakları ve evlerde yakıt olarak; 18 mm altı kömürler ise sanayi ocaklarında ve pulverize yakıt olarak kullanılırlar. (5)

Tablo 2.1'de Türkiye Taş Kömürlerinin Ortalama Özellikleri verilmektedir.

Tablo: 2.1. Türkiye'de Mevcut Taş Kömürlerinin Bilinen Özellikleri

Kömür Bölgesi	Nem	Kül	Kükürt	U.M.	Alt Kalorifik Değer (kcal/kg)
Armutçuk	8.0	11.0	1.2	33.5	6400
Kozlu	9.0	13.0	1.0	25.2	6500
Üzülmaz	9.0	13.0	1.0	25.0	6500
Karadon	10.5	13.0	1.0	24.0	6500
Amasra	10.0	14.0	1.5	33.8	5700
Azdavay	5.0	42.0	1.0	18.5	3600
Pamucak	1.3	31.9	2.4	-	4800

2.3. Amasra Kömürünün Özellikleri ve Kullanımı

Türkiye Taş Kömürü Havzalarının en önemlilerinden birini oluşturan Amasra Kömür Havzasında 1987 yılında yapılmış bulunan etüdlere göre, toplam rezervlerinin yaklaşık 300 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir.

Ülkemiz taş kömür ihtiyacının önemli bir bölümünü karşılayacak potansiyelde görülen Amasra Havzası kömürleri 200 ton/saat kapasiteli bir lavvarda yıkanmaktadır. Bu lavvara beslenen tuvenan kömür öncelikle 100 mm açıklıklı sabit bir elekten elenerek (-100 mm) elek altı döner kırıcı altındaki banda girmekte, (+100 mm) elek üstü ise döner kırıcıda kırılarak 100 mm altına indirilmektedir.

Döner kırıcıda kırılmayan 100 mm üzerindeki parçalar, elle ayıklanarak, iri temiz kömür ve şist elde edilmektedir. 100 mm altı kömür, 10 ve 0,5 mm'lik eleklerden elenerek üç boyut grubuna ayrılmaktadır. (-100+100 mm) boyutlu kömür ağır mayi tamburunda, (-10+0.5 mm) boyutlu kömür ağır mayi siklonlarında 1,7 ve 1,9 g/cm³ yoğunluklarında yüzdürme batırma yapılarak zenginleştirilmektedir. Ağır mayi tamburunda, birinci kademede %18 küllü bir lave, %45-55 yanabilir verimi ile elde edilmektedir. İkinci kademede ise bir mikst ile şist alınmaktadır. Bu ana ürün bazen 10 mm'nin altına kırılarak ağır mayi siklonlarına gönderilmekte, bazen lave kömüre katılmakta, bazen de şist olarak atılmaktadır. (-10+0.5 mm) boyutlu ince kömür, ağır mayi siklonlarında yıkanarak, bir lave ve bir artık şist ürünü alınmaktadır. (-0.5 mm) boyutlu elek altı ürünü flotasyon yoluyla zenginleştirilmektedir. (6)

Amasra kömürü, "ASTM D388-66 Classification of Coal by Rank"a göre, yüksek oranda uçucu madde içeren karbon bitümlü kömür sınıfına girmektedir. Düşük ranklı Amasra kömürünün koklaşma özelliği zayıftır. Bünyesindeki nem miktarı %6-13, oksijen miktarı %14-17, kül miktarı %15-49.8 gibi yüksek

değerlere ulaşmaktadır. Isıl değeri 6000-7000 kcal/kg arasındadır. Amasra kömürü bazı çimento fabrikaları, şeker fabrikaları, Tekel fabrikaları ve gaz fabrikalarında kullanılmaktadır. (7)

2.4. Kömürün Flotasyon Yeteneği

Katı halde bulunan atomlar, iyonlar veya moleküller değişik bağlarla bağlanmışlardır. Kristal parçanın kırılması durumunda kristalin yüzeyinde doymamış bağların sayısı artar. Katı parçacıklar iyonik veya metalik bir yapıya sahiptir.

Katının yüzeyindeki kırılma onları polar ve hidrofobik yapar, temas açısı ya çok küçüktür ya da sıfırdır. Kömürde zayıf Van der Waals bağlarıyla bağlanmış molekülleri içerdği için çekişle kırıldığı zaman bu zayıf bağlar kırılır ve polar olmayan gruplar serbest kalır. Kömür doğal olarak hidrofobiktir ve yüksek temas açısı gösterir.

Flotasyona uğrayan kömür partikülleri flotasyon hücreesindeki süspansiyondan geçen hava kabarcıklarına tutunur ve yüzeğe taşınır.

Kül yapıcı bileşenler kömürde iki şekilde bulunur. Bunlar; sabit kül mineralleri ve serbest kül mineralleridir. Sabit kül mineralleri, kömürleşme sırasında kömürle bileşen mineral maddeleri kapsar. Serbest kül mineralleri ise kil, kumtaşı veya kayacın diğer şekilleriyle kükürt, sağlığa zararlı iz elementleri kapsar. Sabit kül teorik olarak temiz kömürde ulaşılabilen minimum küldür.

Kükürt, kömürde 4 şekilde bulunur. Elementer, sülfat, organik ve piritik kükürt. Sülfat ve elementer kükürt çok düşük olduğundan, organik kükürt ise kömürün yapısında olduğundan yalnızca piritik kükürt flotasyonla uzaklaştırılabilir. (8)

Kömürlerin flotasyon özellikleri inorganik safsızlıkların özelliklerine bağlıdır. Bu safsızlıkların ve özelliklerin flotasyona olan etkisinin sınıflandırılması Tablo: 2.2' de gösterilmiştir.

2.5. Kömürün Oksidasyonu ve Flotasyona Etkisi

Kömürün oksitlenmesi fiziksel ve kimyasal özelliklerinde önemli değişimler olmasına neden olmaktadır. Bu değişimler yavaş olarak gerçekleşmektedir, fakat kömür yatağının yüzeyinin havayla temas ettiği andan, kömürün kullanıldığı ana kadar sürmektedir ve değerinin azalmasına neden olmaktadır. Kömürün oksitlenmesi, büyük ölçüde depolanması sırasında gerçekleşmektedir.

Depolanması sırasında, kömürün ağırlığı, oksijen içeriği, higroskopikliği, kostikte ve alkolde çözünürlüğü artar, tutuşma sıcaklığı yükselir, karbon ve hidrojen içeriği azalır, ısı değeri düşer, koklaşma özelliği zayıflar ve ortalama tanecik çapı küçülür.

Kazılarak yüzeyden çıkarılmış veya depolama sırasında havanın etkisiyle oksitlenmiş kömürler derinden çıkarılmış kömürlere göre daha zor flotasyon olurlar. (9)

Tablo: 2.2. Kömürde Bulunan İnorganik Safsızlıkların
Sınıflandırılması

Grup	Temsilcileri	Flotasyonu Etkileyen Özellikler
Sülfidler	Pirit, Markasit	Yüksek flotasyon yeteneğine sahip, küçük taneler kömüre uygulanan benzer reaktiflerle flotasyona tabi tutulabilir. Flotasyon yeteneği oksidasyondan sonra bozulur.
Killi Madde	Kaolen, Kil	Flotasyonu bozan bu yapışkan maddeler büyük parçacıklar halinde dağılmıştır.
Karbonlu ve Bitümlü Şistler	Bitümlü Şistler, Karbonlu Şistler	Yüksek oranda su geçirmez yapıdadırlar, flotasyonda kömür konsantrelerine geçerler.
Yüksek Oranda Çözünen Mineraller	Alçıtaşı, Silvinit, Potasyum ve Sodyum Klorürler	Pulpun elektrolit konsantrasyonu artırarak prosesdeki ayırmayı etkiler.
Sülfid Olmayanlar	Kalsit, Kuvars, Dolomit, Feldspat	Az çözünür, bitümleri ve humik asitleri içermezler flotasyon ile ayrılmaları kolaydır.

III. BÖLÜM

3.1. Flotasyon

Flotasyon, oldukça küçük tane boyutunda uygulanan mineral zenginleştirme yöntemidir. Esası, mineral partiküllerinin su-gaz fazları ara yüzeyinde tutunma yeteneklerinin farklı olmasına dayanmakta ve gaz fazı olarak genellikle hava kullanılmaktadır. Köpük, film ve yağ flotasyonu olarak uygulanan işlemin en çok kullanılan türü köpük flotasyonudur.

Köpük flotasyonunda mineral partiküllerinin suya ve ilave edilen reaktiflere karşı ilgisini, yüzey enerjilerinin değeri belirlemektedir. İyonik, kovalent ve yarı iyonik bağlar bulunduran mineraller kırıldığında, ortaya çıkan yüzeylerde kuvvetli elektrik alan meydana gelmekte ve buna bağlı olarak yüzey enerjilerinin değeri büyük olmaktadır. Moleküllerden meydana gelen bileşiklerde ise moleküller arasında Van der Waals kuvvetleri etkili olmaktadır. Bunların kırılma yüzeylerinde zayıf bir elektrik alan meydana geldiğinden, yüzey enerjilerinin değeri düşük olmaktadır. (2)

Su molekülleri ve mineral partikülleri arasındaki adezyon kuvveti, su molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetinden büyük olduğunda, mineral yüzeyi suyla ıslanmaktadır. Islanan mineral partikülleri pulpta kalırken, ıslanmayanlar hava kabarcıklarına yapışarak su yüzeyine yükselmekte ve zenginleştirilmek istenen mineral partiküllerini içeren bir köpük meydana gelmektedir.

Pulpa ilave edilen flotasyon reaktifleri ile mineral yüzeylerinin özellikleri etkilenecek, yüzmesi ve batması sağlanmakta veya bu özelliğin şiddeti artırılmaktadır. Pulpun karıştırılmasıyla ilave edilen reaktiflerin ve mineral partiküllerinin su fazında dağılması ve birbirleriyle temas ihtimalinin artması sağlanmaktadır.

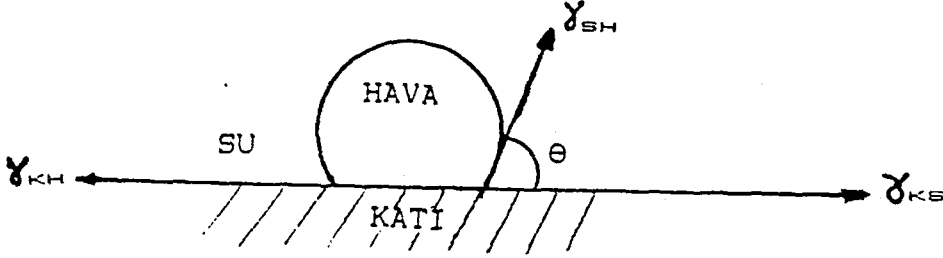
Karıştırma, pulpa gönderilen havanın kabarcıklar şeklinde dağılmasına da sebep olmaktadır.

Flotasyonda mineral partiküllerinin tane boyutu genel olarak 3-4,5 mm arasında alınırken, köpük flotasyonu 0,2 mm' den daha küçük boyutta da uygulanmaktadır. Büyük partiküllerin yüzmesi zor olurken, küçük tane boyutunda çalışıldığında da kayıp artmaktadır. Tane boyutunu belirlemede mineralin özgül ağırlığı, yüzey özellikleri dikkate alınmakta ve özgül ağırlığı düşük olan tabakalı yapı gösteren mineraller nispeten iri tane boyutunda yüzdürülmektedir. (2)

3.1.1. Temas Açısı ve Islanma

Bir sıvı damlası, katı madde yüzeyine konulduğunda, yayılarak yüzeyi ıslatmakta ya da yüzeyle belirli bir temas açısı oluşturacak şekilde kalmaktadır.

Şekil: 3.1'de görülen katı, sıvı, hava ara yüzeylerinde yer alan gerilim kuvvetleri arasında şu bağıntı yazılmaktadır.



Şekil: 3.1. Temas Açısı ve Gerilim Kuvvetleri.

$$\gamma_{KH} = \gamma_{KS} + \gamma_{SH} \cos\theta \quad (1)$$

γ_{KH} = Katı-hava ara yüzeyinde gerilim kuvveti

γ_{KS} = Katı-su ara yüzeyinde gerilim kuvveti

γ_{SH} = Sıvı-hava ara yüzeyinde gerilim kuvveti

θ = Hava-sıvı arayüzeyi ile katı ara yüzeyi arasında yer alan temas açısı.

Katı ve sıvının, temas ettikleri ara yüzeyde, birim alana uyguladıkları çekim, Dupre Denklemi ile verilmektedir.

$$W_{KS} = \gamma_{KH} + \gamma_{SH} - \gamma_{KS} \quad (2)$$

W_{KS} = Katı-su ara yüzeyinde, birim alana uygulanan adezyon çekimi.

(1) ve (2) denklemlerinden yararlanılarak Young Denklemi elde edilmektedir.

$$W_{KS} = \gamma_{SH}(1+\cos\theta)$$

Young Denklemi'nde θ açısının değeri sıfır olduğunda katı-sıvı arasındaki adezyon çekimi en yüksek değere ulaşır ve bu durumda sıvı madde, katı yüzeyini tamamen ıslatır. θ açısı 180° olduğunda ıslanma meydana gelmez. Fakat katılar ile sıvılar arasında daima bir miktar çekim olduğu için ıslanma meydana gelir. Yani yüzeyin ıslanmama durumu pratikte hiçbir zaman gerçekleşmez. Pratikte hidrofobik yüzeyler $40-110^\circ$ arasında ıslanabilirlik kazandığı, araştırmacılar tarafından verilmiştir.

Kömür yüzeyinde oksijen bulunduran grupların (organik hidrofilik gruplar) olması temas açısını azaltırken, hidrofobik C-H gruplarının daha fazla olması temas açısını artırır. (7)

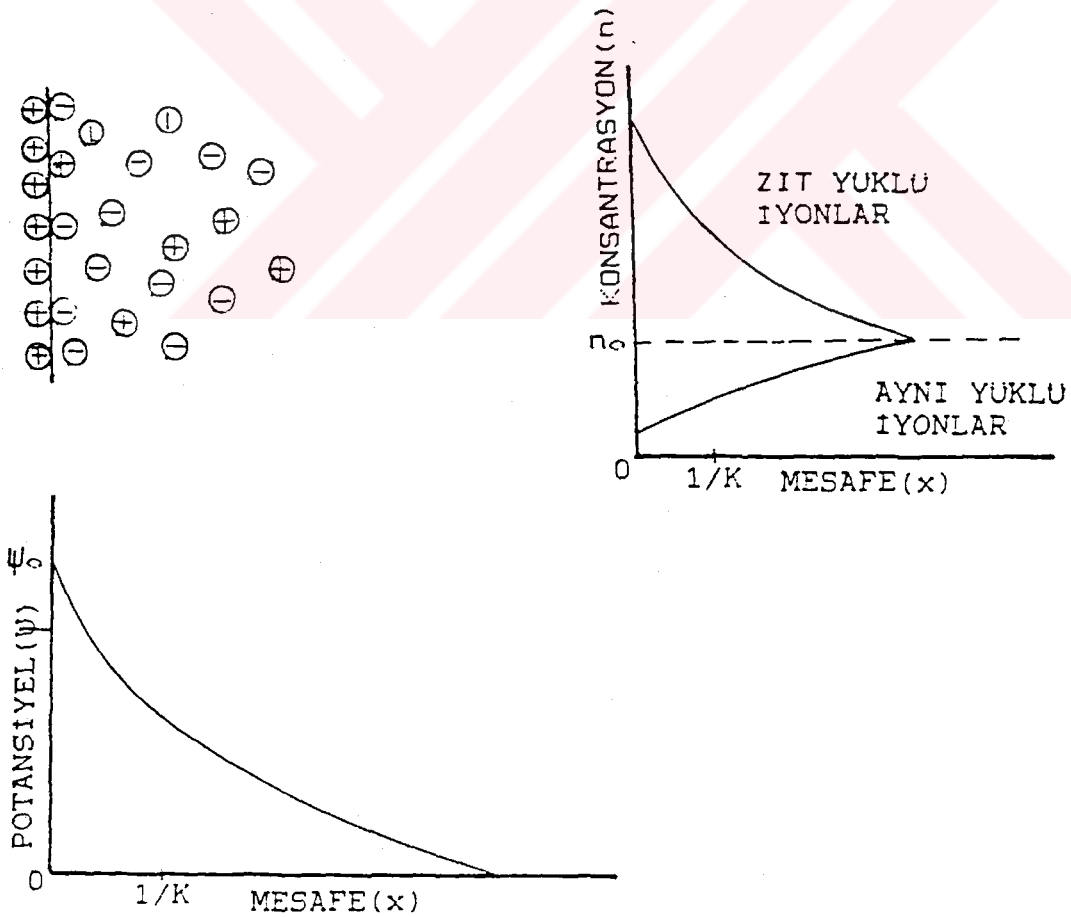
3.1.2. Elektriksel Çift Tabaka

Bir mineral partikülü sulu bir ortama daldırıldığında, yüzey iyonların adsorpsiyonu veya yüzey gruplarının iyonizasyonu ile bir elektrik yükü kazanır. Zıt yüklü iyonlar yüzeye doğru çekilirken, aynı yüklü iyonlar yüzeyden uzağa itilir. Bu hareket karıştırma özelliği ile birlikte, yüklü yüzey tarafından oluşturulan çift elektrik yüklü tabakanın oluşumuna ve polar ortamda dağılmış bulunan zıt iyonların nötralleşmesine neden olur.

Elektriksel çift tabaka iki bölgeden oluşur: Adsorplanmış iyonları içeren iç bölge ve iyonların, elektriksel kuvvetler ile düzensiz termal hareketlerin etkisine göre dağıldığı dış bölge.

Çift tabakayı açıklayan en basit model, Gouy ve Chapman tarafından ileri sürülmüştür. Bu model ile açıklama yapılabilmesi için:

- Yüzeyin düz, sınırsız ve elektrik yük dağılımının eşit olduğu kabul edilir.
- Çift tabakanın difüzlenen kısmındaki iyonların Boltzmann Dağılım Kanunu'na göre yük dağılımı göstereceği kabul edilir.
- Çözeltinin, çift tabakayı sadece dielektrik sabitiyle etkilediği kabul edilir. Dielektrik sabitinin değeri çözeltinin her yerinde aynıdır.
- Yükü z olan tek bir simetrik elektrolit kabul edilir.



Şekil: 3.2. Gouy-Chapman Elektriksel Çift Tabaka Modeli

Elektriksel Çift Tabaka teorisi, elektrolit içindeki iyonların dağılımı ve buna bağlı yüzey yüklerinin bulunduğu yerde meydana gelen elektrik potansiyellerinin büyüklüğü hakkında bilgi verir. (10)

Stern, çift tabakanın düz bir yüzey ile iki kısma ayrıldığını kabul etmiştir. Yüzeyden hidrate iyonların yarıçapı kadar uzakta yer alan bu düzleme "Stern Düzlemi" denilir.

Özel olarak adsorplanan iyonlar, karıştırma kuvvetinden büyük olan elektrostatik ve Van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle yüzeye bağlanır. Özel adsorplanmış iyonların merkezleri Stern tabakasında yani yüzey ile Stern düzlemi arasında yer alır. Stern düzleminin ötesinde yerleşen iyonlar, iyonların difüzlendi kısmını oluştururlar. Potansiyel, Stern tabakasında ψ_0 'dan (yüzey ya da duvar potansiyeli) ψ_d 'a değişir ve çift difüzyon tabakasında ψ_d 'dan sıfıra düşer. Özel iyon adsorpsiyonu olmadığında, yüzeyde ve Stern tabakasında yük yoğunlukları eşittir. (5)

3.1.3. Zeta Potansiyeli

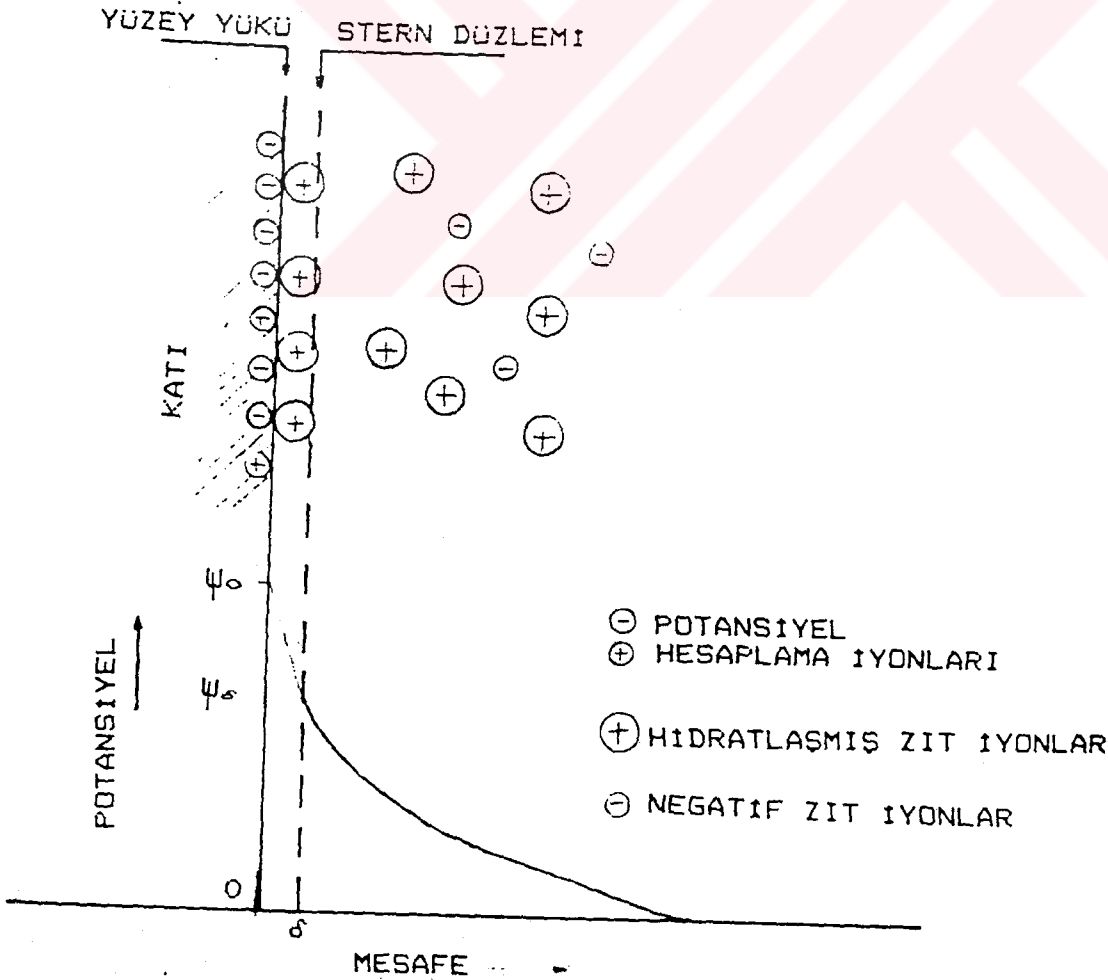
Stern modeline göre, Stern düzleminde bulunan zıt işaretli iyonlar, yüzey potansiyelini lineer olarak azaltırlar. Düzlemin dışında dağılmış iyonlardan oluşan bir tabaka bulunur. Bu bölgede potansiyel azalması lineer değildir. Daha uzun mesafede azalarak sıfıra düşer, yani iyon konsantrasyonu yüzeyden uzaklaştıkça azalır.

Katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyeli ϵ 'dır. Buna "elektrokinetik potansiyel (zeta potansiyeli)" denir.

Elektrokinetik potansiyel elektrostatik prensiplere göre aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$\epsilon = \frac{4.\pi.\sigma.d}{D}$$

Zeta potansiyelinin mutlak değeri ve işareti, mineralin toplayıcı ile muamelesinde büyük önem taşır. Toplayıcılar da mineral yüzeyine adsorbe olduklarında mineral yüzeyi elektrik yükünü kuvvetle değiştirirler. Bu nedenle bunlara "yüzey aktif maddeler" de denilebilir. Mineral pulplarına uygun maddelerin katılması, zeta potansiyelinin mutlak değeri ve işaretinin kontrolü özellikle oksit minerallerin flotasyonunda önemlidir. (1)



Şekil: 3.3. Stern Çift Tabaka Modeli

IV. BÖLÜM

4.1. Kömür Flotasyonu

Kömür flotasyonunda amaç, çeşitli reaktiflerin kullanılması ile kömür yüzeyinin apolar özellik kazandırılarak yüzdürülmesidir.

Kömürün flotasyon özellikleri; rankına, petrografik yapısına, bünyesinde bulunan anorganik maddelerin bileşimine ve dağılımına bağlıdır. Makropetrografik bileşenlerinin sudaki yüzebilirliği; vitrain, klarain, durain, fusain sırasıyla azalmaktadır. Flotasyonun etkinliği, pulpa reaktiflerin ilavesi ile artırılmaktadır. (7)

Flotasyona uğrayan kömür partikülleri flotasyon hücre-
sindeki süspansiyonda, geçen hava kabarcıklarına tutunur ve köpük tabakasına taşınır. (8) Parçacık-kabarcık Çarpışması, parçacıkların kabarcıklara yapışması ve parçacıkların kabarcıklardan kopması, flotasyon sırasında oluşan üç önemli işlemdir. Bu işlemlerin kombinasyonu flotasyon mertebesini oluşturur.

Flotasyon sırasında hem kömür, hem de külü oluşturan hidrofilik parçacıkların, hava kabarcıkları ile Çarpışma olasılıkları eşittir. Hava kabarcığı pulp içinde yükselirken, kabarcık çevresinde, suyun viskoz akışı yer alır. Kabarcık boyutunun sabit kalması durumunda, viskoz akış nedeni ile Çarpışma mertebesi, kömür parçacığının boyutundaki küçülmeye bağlı olarak azalır.

Kömür parçacıklarını kabarcıklara yapışması, kabarcık-parçacık arasındaki sıvı filmin incelmeye bağlıdır. Söz konusu filmin incelmeye veya yırtılması sonucunda, parçacıklar kabarcıklara yapışır. Sıvı filmin incelmeye veya yırtılmasını sağlayan kuvvetler, elektriksel çift tabaka girişimlerinden, moleküler iç çekimlerden ve farklı türbülans basınçlarından kaynaklanır.

Kömür parçacıkları üzerindeki sürüklenme ve eylemsizlik kuvvetleri, kabarcık yüzeyine yapışan parçacığın kabarcıktan ayrılmasına veya kopmasına neden olabilir. Flotasyon hücre-sindeki türbülant koşullar altında, bu koparıcı kuvvetler önemli boyutlara ulaşabilir. Genellikle ince parçacıkların düşük flotasyon randımanları türbülans nedeni ile parçacıkların kabarcıklardan kopması sonucunda oluşur. (11)

Kömür, atmosfer koşullarında beklediğinde, yüzeyi okside olmaktadır. Bu durumda, oluşan karboksil ve karbonil bileşik-leri nedeni ile kömür yüzeyinin hidrofob özelliği giderek azalmaktadır.

Flotasyonda tane boyutu, kömür yoğunluğuna bağlı olarak seçilmektedir. Yoğunluğu yüksek kömürler küçük tane boyutuna, düşük olanlar büyük tane boyutuna getirilmektedir. Sisteme verilen kömürde, çok küçük tane boyutunda partikül oranının artması prosesi olumsuz etkilemektedir. Bu durumda, köpüğe taşınan toplam katı madde miktarı arttığından, konsantrenin kül miktarı artmakta ve daha fazla flotasyon reaktifi tüketilmektedir.

Kömür flotasyonunda pulpta katı oranı; reaktif tüketimi, konsantrenin miktarı ve kül oranı açısından önemli etkindir. Bu oran %20-30 arasında tercih edilmektedir. (7)

4.2. Kömür Flotasyonunda Kullanılan Reaktifler

Kömür flotasyonunun verimi, pulpa ilave edilen reaktiflerle artırılmaktadır. Bu reaktifler minerale su itici özellik vererek köpüğe taşınmasını sağlamaktadır.

4.2.1. Toplayıcı Reaktifler

Bir pulp içindeki katı maddeyi yüzdürebilmek için temel şart onun su ile ilişkisini kesmektir. Bir tanecigin su ile ilişkisi kesildikten yani yüzeyini kaplayan su filmi kısmen veya tamamen ortadan kaldırıldıktan sonra, o tanecigin üzerine yüzmeyi sağlayacak hava kabarcıkları yapışır. İşte flotasyonda toplayıcı reaktiflerin kullanılmasının tek amacı budur. (12)

Kömür flotasyonunda kullanılan başlıca toplayıcı reaktifler; motorin, gazyağı gibi petrol ürünleri ve odun-kömür katranından türetilen suda az çözünen yağlardır.

Kömür flotasyonunda fazla miktarda toplayıcı kullanıldığında, zor yüzen kömür partikülleri daha kolay yüzelebilmektedir. Bu durumda, toplam olarak yüzen katı madde miktarı artarken, konsantrenin kül miktarı da artmaktadır. (7)

4.2.2. Köpük Yapıcı Reaktifler

Köpük yapıcı reaktifler polar-polar olmayan bileşiklerdir. Bunların görevi, yüzey gerilimini düşürmektir. İyi bir

köpük küçük kabarcıklı ve buna bağlı olarak ta dayanıklı olmalıdır. Genellikle ilk selüllerdeki köpük küçük kabarcıklı, daha koyu renkli ve dayanıklıdırlar. Son selüllerdeki durum ise bunun tersi bir tanımdır. Kullanılan reaktif miktarı, mineral miktarı ile değil de su miktarı ile orantılıdır.

Mineral yüzdürülmesi için en uygun köpük yapıcı reaktif, buharla damıtılmış Çam Yağı'dır. Ancak miktarca yeterli olmadığından, günümüzde daha çok sentetik köpürtücüler kullanılmaktadır. Bir diğer doğal köpürtücü de Okalıptüs Yağı'dır. Her ikisinin de en büyük sakıncası eğer iyi damıtılmamışlarsa, işlerinde kalan damıtma artıklarıdır. (12)

Fazla köpük yapıcı ilavesi, köpükte su miktarını artırmaktadır. Pulpta bulunan anorganik maddelerin suyla birlikte köpüğe taşınması sonucu, konsantrenin kül miktarının artmasına neden olmaktadır.

4.2.3. Çöktürücüler

Flotasyonda, belli bir minerali veya mineral grubunu yüzdürmek seçici veya kollektif yüzdürme amacı ile, başta artıklar olmak üzere diğer maddelerin çöktürülmesi için kullanılan reaktiflerdir. Çöktürme devamlı veya geçici maksatlı olabilir. Bunun için de ayrı reaktif kullanmak gerekir. Başlıca çöktüren reaktifler şunlardır: Kireç, sodyum siyanür, su camı, çinko sülfat, laktik asit.

V. BÖLÜM

5.1. Kömürün Demineralizasyonu

Kömürlerin yüzey özellikleri ranka ve mineral madde içeriğine bağlı olarak kömürden kömüre farklılıklar göstermektedir. Oksijen fonksiyonel grupları ve mineral madde içeriği fazla olan kömürler daha hidrofilik bir karaktere sahiptirler. Ayrıca kömürlerin çıkarılması, taşınması ve depolanması esnasında yüzey özellikleri belli oranda değişebilmektedir. Kömür taneciklerinin hidrofobisitesi; flotasyon, filtrasyon ve aglomerasyon gibi kömür hazırlama proseslerini büyük ölçüde etkileyebilmektedir. (13)

Yüksek mineral madde içerikli kömürler kullanım öncesi bazı ön işlemlere tabi tutularak mineral madde içeriğinin düşürülmesi son yıllarda kömür zenginleştirme işlemleri arasında yerini almış durumdadır. Bu işlem hem ekonomik hem de teknolojik yönden yararlı görünmektedir. Bu tip kömürlerin flotasyon tekniği ile mineral madde içeriklerinin düşürülmesi günümüzde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak bu yöntem spesifik amaçlı kömür hazırlanmasında yetersiz kalmakta ve bu nedenle kimyasal demineralizasyon konusunda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaçla NaOH, KOH gibi baz çözeltiler veya HCl, H₂SO₄ gibi asidik çözeltiler ve bunun dışında H₂O₂ ile bunların değişik konsantrasyonları denenmektedir.

Kömür demineralizasyonunda temel amaç kömürün organik yapısını etkilemeden mineral maddenin uzaklaştırılması oldu-

gundan kullanılan çözeltilerin konsantrasyonlarının düşük olması tercih edilir. Bu tür işlemler inorganik kükürdün aşağı yukarı tamamen uzaklaştırılmasında etkili iken kömür bünyesinde önemi fazla olmayan organik kükürdün ayrımında az etkilidir. Aynı zamanda ısı değerinde kayıp olmaz. Bu işlemler sırasında önemli oranda desülfürizasyon da gerçekleşmiş olur.

Bu tür ön işlemlerin reaksiyon mekanizması kullanılan asit ve alkaliye göre öncelikle karbonatlı minerallerin yapıdan uzaklaştırılması, daha sonra kül minerallerinin çözündürleştirilmesi ve en son olarak organik yapıda şelat şeklinde bulunan (Ca, K, Na ve Mg gibi) elementlerin uzaklaştırılması şeklindedir. Bu tip reaksiyonlar sonucunda başlangıç mineral madde miktarı ve bileşimine bağlı olarak %90'a kadar demine-ralizasyona erişilebilmektedir. (14-15)

VI. BÖLÜM

DENEYSEL ÇALIŞMA

Yapılan çalışmada, oksitlenmiş Amasra kömürünün daha önce incelenen flotasyon özellikleri ve çeşitli faktörlerin etkilerinden başka bazı faktörlerin etkileri incelendi.

Ayrıca demineralizasyon çalışmalarında değişik konsantrasyonlarda çözeltilerin kullanımı ile demineralizasyon verimleri hesaplandı.

6.1. Ön Hazırlık İşlemleri

Atmosfer koşullarında uzun süre beklemiş toz kömür örneği alındı. Doğrudan ıslak eleme yapılarak 0.140-0.500 mm boyutuna getirildi ve kurutularak flotasyona hazırlandı.

Eleme işleminde 0.500 ve 0.140 mm boyutlu elekler kullanıldı.

6.2. Kimyasal Analizler

Flotasyonla giderilmek istenen anorganik safsızlığın yapısının belirlenmesi için, flotasyona hazırlanan kömürün kimyasal analizleri yapılarak, örneklerin flotasyona etki eden özellikleri saptandı.

Nem, kül, uçucu madde, sabit karbon ve kükürt miktarları tayin edildi.

NEM: Sabit tartıma getirilen saat camına, hassas tartım ile 1 g örnek alınır. Etüvde 104-110°C'da bir saat bekletilerek kurutulur. Daha sonra desikatörde soğutulup tartılır. Tartım farkı nem miktarı olarak alınır.

KÜL: Sabit tartıma getirilen porselen krozeve nemi giderilmiş kömür örneğinden 0.250 g hassas tartım alınır, fırına konur.

Fırının sıcaklığı 750°C'a yükseltilerek yanma sağlanır. Fırından alınan kroze desikatörde bekletilerek soğutulur ve tartılır. Bulunan değerden krozenin sabit tartımı çıkarılarak kül miktarı bulunur.

UÇUCU MADDE: 1 g havada kurutulmuş kömür, sabit tartıma getirilip, darası alınmış krozelerde tartılır. Nem miktarı ölçüldükten sonra krozeler uygun porselen kroze kapakları ile kapatılır. Soğuk olarak fırına yerleştirilir. Fırın kapağı kapatılarak, kapak deliğinden fırına, inert bir atmosfer yaratmak için karbondioksit gazı gönderilir. Gazın geçişi bir yıkama şişesinden gözlenir. Havanın dışarı atılması için bir süre gaz geçişi sağlanarak fırın çalıştırılır. 550°C'a kadar ısıtılır. Bu sıcaklığa gelindiğinde 30 dakika bekletilir ve fırının ısıtıcı devresi kapatılır. Fırın sıcaklığı 150-200°C'a düşünceye kadar karbondioksit gazı geçirmeye devam edilir ve sonra kesilir. Krozeler çıkartılıp desikatörde soğutulur, tartılarak farkı alınır. Elde edilen kok miktarıdır ve % olarak ifade edilir.

SABİT KARBON: Bulunan nem, kül, uçucu madde değerlerinden yararlanılarak aşağıdaki formüle göre hesaplanır.

$$\% \text{Sabit Karbon} = 100 - \%(\text{Nem} + \text{Kül} + \text{Uçucu Madde})$$

TOPLAM KÜKÜRT: 25 ml'lik porselen krozeye önce 0.5 g Eschka karışımı (2 MgO + 1 Na₂CO₃) daha sonra 1 g kömür örneği ile karıştırılarak 2.5 g'lık Eschka karışımı bunun üzerine ise 1 g Eschka karışımı konulur. Böylece kömür-Eschka karışımının hava ile teması kesilir.

Kroze soguk fırına yerleştirilir. Fırının sıcaklığı 1 saat içerisinde $800 \pm 25^{\circ}\text{C}$ 'a gelir. Bu sıcaklıkta 1 saat tutulur. Krozeler fırından alınır, desikatörde sogutulur. Kroze içeriği içinde 25-30 ml su bulunan 400 ml'lik bir behere alınır. Krozeler 50 ml sıcak su ile yıkanır, yıkama suları da beherin içindekilere eklenir. Behere 1 ml H_2O_2 katılır. 30 dakika kadar 80°C 'da ısıtılır, süzülür. Süzüntü 400 ml'lik bir erleninde toplanır. Süzgeç kağıdı 5 defa 20'er ml'lik sıcak su ile yıkanır. Hidrojen peroksiti gidermek için kaynatılır ve metil kırmızısı indikatörü katılır. Renk kırmızı oluncaya kadar HCl eklenir. Karbondioksiti uzaklaştırmak için 5 dakika kaynatılır. Sonuçta çözelti hacmi 150-250 ml arasında olmalıdır. Erlen içindeki çözelti kaynayınca kadar ısıtılır ve kaynama kesilinceye kadar sıcaklık yavaş yavaş azaltılır. Bundan sonra 10 ml BaCl çözeltisi katılır. Çözelti kaynama noktasına yakın bir sıcaklıkta 30 dakika bekletilir.

60 ml'lik bir huniye süzgeç kağıdı yerleştirilir ve asit ile 2 defa yıkanır. Çözelti süzgeç kağıdından süzülür. Islak süzgeç kağıdı önceden sabit tartıma getirilmiş porselen kroze konur. Kroze $800 \pm 25^{\circ}\text{C}$ sıcaklıktaki fırında 15 dakika süre ile tutulur. Desikatörde bekletilip sogutulduktan sonra tartılır.

SAHİT DENEY: Koşullar aynı kalarak kömür kullanmadan bir şahit deneme yapılır. Metil kırmızısını koymadan önce 10 ml ayarlı BaCl çözeltisi eklenir. Esas tayinde bulduğumuz kükürtten ileri gelen BaSO_4 miktarından şahit deneyde elde edilen BaSO_4 miktarı çıkarılmalıdır. ilgili ifade aşağıdadır.

$$S = \frac{13.74(a-b+0.0080)}{m}$$

m : Artık miktarı, g

a : Esas tayinde bulunan BaSO₄ ağırlığı, g

b : Şahit deneyde bulunan BaSO₄ ağırlığı, g

S : Toplam kükürt yüzdesi.

ISIL DEĞERİ TAYINI: Kömürdeki ısıl değer iki şekilde ifade edilmektedir. Yanma ısısı ve kalorifik güç.

Yanma Isısı: Kömürün Kalorimetrede yakılması ile elde edilen ısı miktarıdır.

Kalorifik Güç: İdeal şartlarda karbondioksit, kükürtdioksit ve suyun gaz veya buhar halinde kaybı önlenerek 1 kg yakıtın verdiği ısı miktarıdır. Kalorifik güç, gaz kayıpları tam olarak önlenemediği için teorik bir değerdir ve bu değere deneysel olarak ulaşılamaz.

Çalışmalar İKA-Calorimeter C4000 cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihaz ilk olarak yarım saat ısıtılır. Cihazın hücreesine ılık saf su konur. Cam krozeve 1 g kömür örneği alınır. 10 cm tel kesilir, kömürle temas edecek şekilde elektrotlara bağlanır. Bu arada telin düzgün bir şekilde olmasına kırılmamasına özen gösterilmelidir. Bu sistem bombaya yerleştirilir. Bombanın kapağı kapatılarak, 24 atm basınçta oksijen bombanın içine basılır ve sübaplar sıkıştırılır. Kalorimetre cihazının hücreesine bomba yerleştirilir, su seviyesinin sübaplar hizasında olmasına dikkat edilir. Kalorimetre cihazının döner başlığı kapatılır. Yeşil sinyal ışığı yandığında sistem çalışıyor demektir. Yaklaşık 20 dakika sonra sinyal

sesi alınır ve ilk sıcaklık farkı göstergeden okunur. Bu anda yanma işlemi başlamış demektir. Düğmeye basılır, sarı sinyal yanar. 10-15 dakika sonra ikinci sinyal sesi alınır ve son sıcaklık farkı okunur. Bu da yanma işleminin tamamlandığını gösterir.

6.3. Elek Analizi

Elek analizi için 1 kg kömür örneği alındı. Islak eleme ile 0.500 mm elek üstü, 0.500-0.140 mm arası elek ve 0.140 mm elek altı miktarları belirlendi, yüzdeleri hesaplandı. Daha sonra her fraksiyondaki kömürün kimyasal analizi yapıldı.

1 kg kömürün elek miktarları:

0.500 mm elek üstü : 591,5 g

0.500-0.140 mm arası: 92,0 g

0.140 mm elek altı : 316,5 g

Tablo: 6.1. Kimyasal Analiz Sonuçları

Elek Boyutu	Miktar (%)	Nem (%)	Kül (%)	U.M. (%)	S.C. (%)	Kükürt (%)	Isıl Değer (cal/g)
0,5 mm	59.15	4.18	44.10	23.20	28.52	0.53	-
0.5-0.14 mm	9.20	2.79	52.37	21.03	23.81	0.73	2913.68
0.14 mm	31.65	2.30	69.00	17.39	11.31	0.213	-

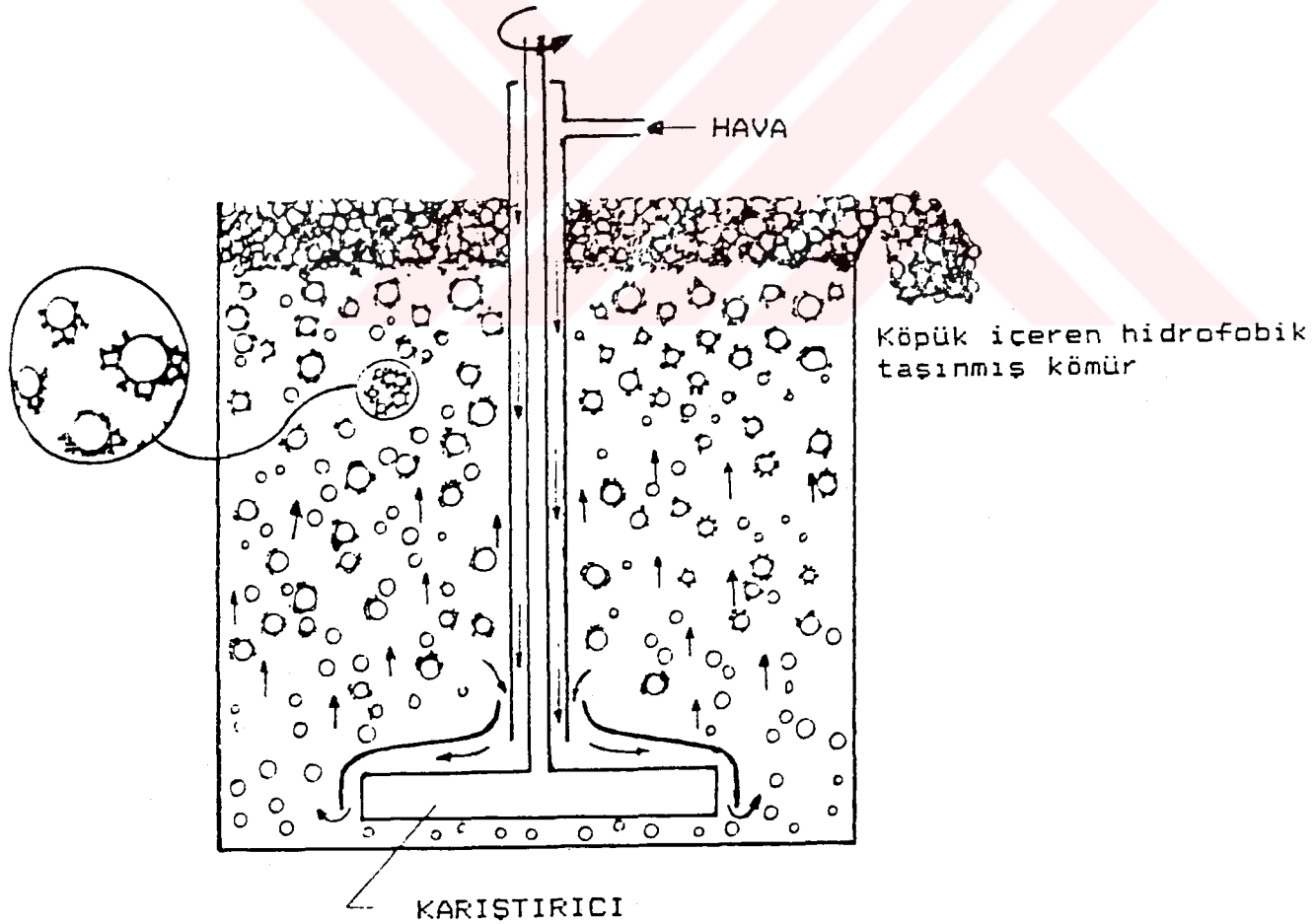
6.4. Flotasyon Denemeleri

Flotasyon denemelerinde, Amasra lavvarından alınan oksitlenmiş kömür örneğinin yüzebilirliğine çeşitli faktörle-

rin etkisi incelenmiştir. Denemelerde konsantre miktarının artırılması, konsantrede kül oranının düşürülmesi ve yanabilir verimin yükseltilmesi amaçlanmıştır.

6.4.1. Flotasyon Makinası

Flotasyon denemelerinde AEG laboratuvar tipi Webac 1966 imalatı flotasyon makinasının özelliklerini taşıyan atölye yapımı, 1000 - 2000 dev/dak hızla çalışan makina kullanılmıştır. Denemeler, hacmi 2 lt olan pleksiglas hücrede yapılmıştır. (Şekil: 6.1)



Şekil: 6.1 Flotasyon Makinası ve Flotasyon Uygulaması

6.5. Denemeler ve Sonuçları

Oksitlenmiş Amasra kömürü ile yapılan denemelerde; değişik ön karıştırma sürelerinin etkileri, pulpta katı madde oranı, kömürün inert ortamda ısıtıldıktan sonra flotasyon verimi ve elektrokinetik potansiyeli ölçülmesinde kullanılan çözeltielerin flotasyon verimine etkileri incelenmiştir. Denemeler oda sıcaklığında yapılmıştır. Denemeler sırasında, toplayıcı reaktif olarak motorin, köpük yapıcı reaktif olarak çamyğı kullanılmıştır. Endüstriyel ölçüdeki uygulamalarla paralellik sağlamak amacıyla çeşme suyu kullanılmıştır. Yapılan ön denemelerde %20 pulp oranı, 1200 dev/dak karıştırma hızının uygun olduğu saptanmıştır.

Yapılan flotasyon denemelerinde ön karıştırma süresinin etkisini belirlemek için 5, 10, 15, 20 dakika ön karıştırma süreleri kullanılmış ve en iyi ön karıştırma süresinin 5 dakika olduğu gözlenmiştir. Bundan yola çıkarak daha iyi sonuç alabilmek için 1, 2, 3 ve 4 dakika ön karıştırma süreleri kullanılmış ve 1 dakika ön karıştırma sonucunda en yüksek değere ulaşılmıştır.

Ön karıştırma süresinin etkisini belirlemek için yapılan başka bir denemede ise; amaç, inorganik maddelerin parçalanması ile sulu süspansiyonda meydana gelen balçığın süzme ve yıkama ile uzaklaştırılmasından sonra yapılan ön karıştırmanın flotasyona etkisi şeklinde olmuştur. 5, 10, 15, 20 dakika ön karıştırma süreleri denenmiş ve 20 dakika ön karıştırma ile istenilen değere ulaşılmıştır.

Bir başka inceleme konusu olarak ön karıştırma işleminde pulpta katı madde oranı ele alınmıştır. %60 pulpta katı madde oranı ile ön karıştırma yapılarak oksitlenmiş kömürün yüzey oksidasyonunu azaltmak amaçlanmıştır. Yapılan denemelerde, %60 pulpta katı madde oranının flotasyon sonucuna etkisi olduğu gözlenmiştir.

Diğer flotasyon denemelerinde, kömür havasız ortamda 300, 350, 400 °C ısıtıldıktan sonra flotasyona tabi tutulmuş ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir.

En son olarak yapılan denemede, kömürün elektrokinetik potansiyelinin ölçülmesinde kullanılan çözeltilerle flotasyon yapılmış ve % konsantre, konsantrede % kül, % yanabilir verim değerleri hesaplanmıştır.

Hesaplar:

Pulp oranı: %20 katı madde

$$2000 \times 0.20 = 400 \text{ g}$$

$$\text{Alınan kömür miktarı: } 400 + 400 \times 2.79 = 411.16 \text{ g}$$

$$\text{Su miktarı: } 2000 - 411.16 = 1588.84 \text{ g}$$

Ön karıştırmada kullanılan su miktarı:

$$411.16 \text{ g kömür} \quad 0.60$$

$$X \quad 0.40$$

$$X = 274.1 \text{ ml su}$$

Ön karıştırmada kullanılacak pulpta katı madde oranı için

$$1588.84 - 274.1 = 1314.74 \text{ ml su}$$

Toplayıcı miktarı: 5 kg/ton motorin

$V_{\text{motorin}} = 2.008 \text{ ml}$

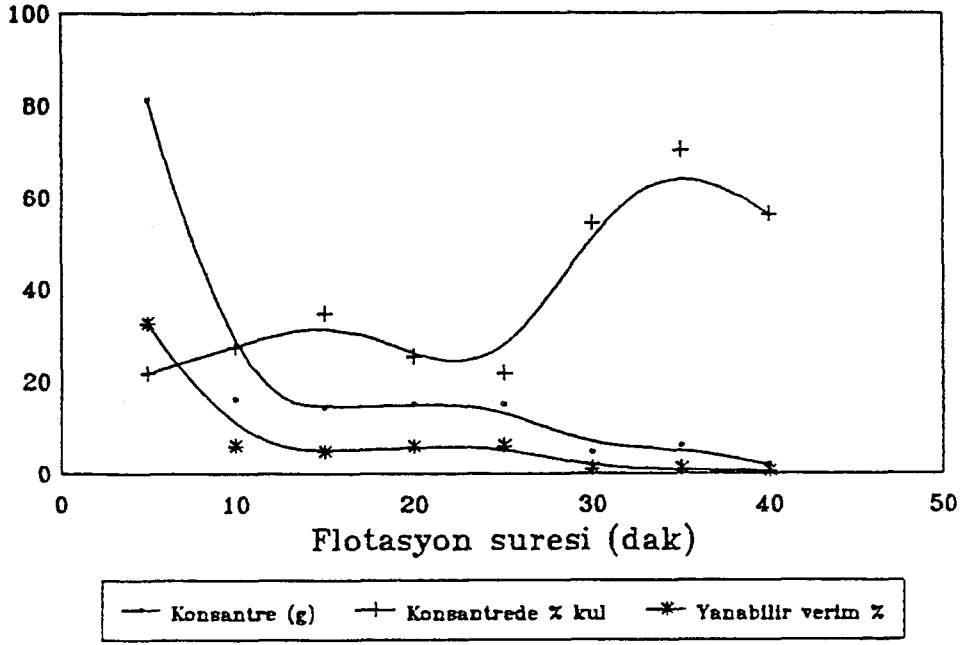
Köpük yapıcı miktarı: 400 g/ton çamyacı

$V_{\text{çamyacı}} = 0.171 \text{ ml}$

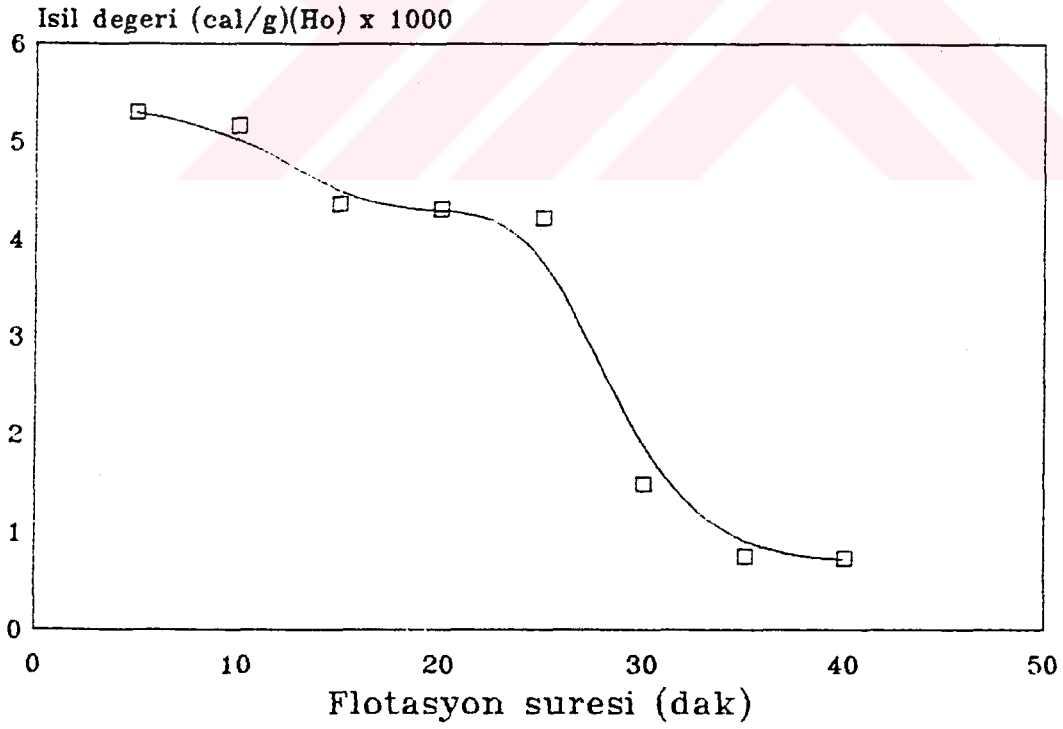
Önce 411.16 g kuru kömüre 274.10 ml su eklenerek ön karıştırma yapılmıştır. Sonra 1314.74 ml daha su eklenerek işleme başlanmıştır. 5 er dakika ara ile 2.008 ml motorin ve 0.171 ml çamyacı eklenmiştir. Flotasyon işlemleri taramalar yapılarak sonuçlanmıştır. Flotasyon sonucunda elde edilen konsantre miktarlarına % konsantre, konsantrede % kül, % yanabilir verim ve ısı değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar ilgili tablo ve grafiklerde gösterilmiştir.

Tablo: 6.2 Ön Karıştırma Süresi 5 Dakika için Flotasyon Sonuçları

Flotasyon Süresi (dk)	Konsantre (g)	Konsantrede % Kül	Yanabilir Verim (%)	Isıl Değeri (cal/g)
5	81.1188	21.64	32.46	5298.64
10	15.9500	27.30	5.92	5156.18
15	14.2180	34.58	4.75	4359.42
20	15.0020	25.18	5.73	4309.56
25	15.0180	21.74	6.00	4210.63
30	4.4750	54.34	1.04	1489.93
35	6.0242	70.26	0.91	745.44
40	1.7840	56.18	0.40	728.13



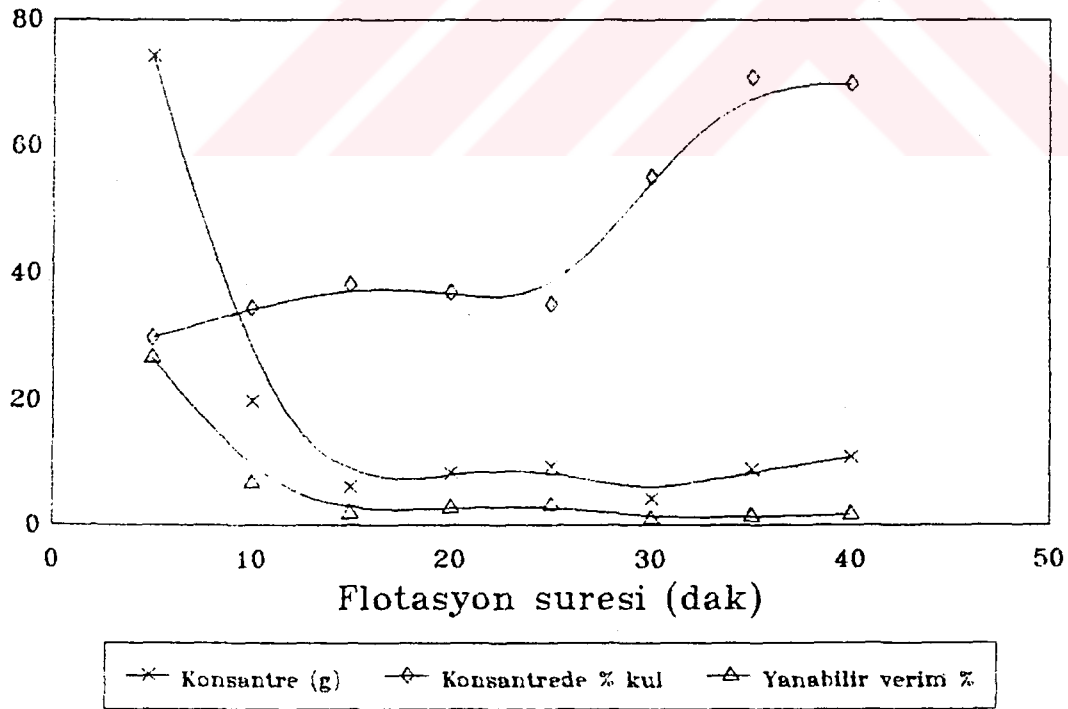
Şekil: 6.2 Ön Karıştırma Süresi 5 Dakikanın Flotasyona Etkisi



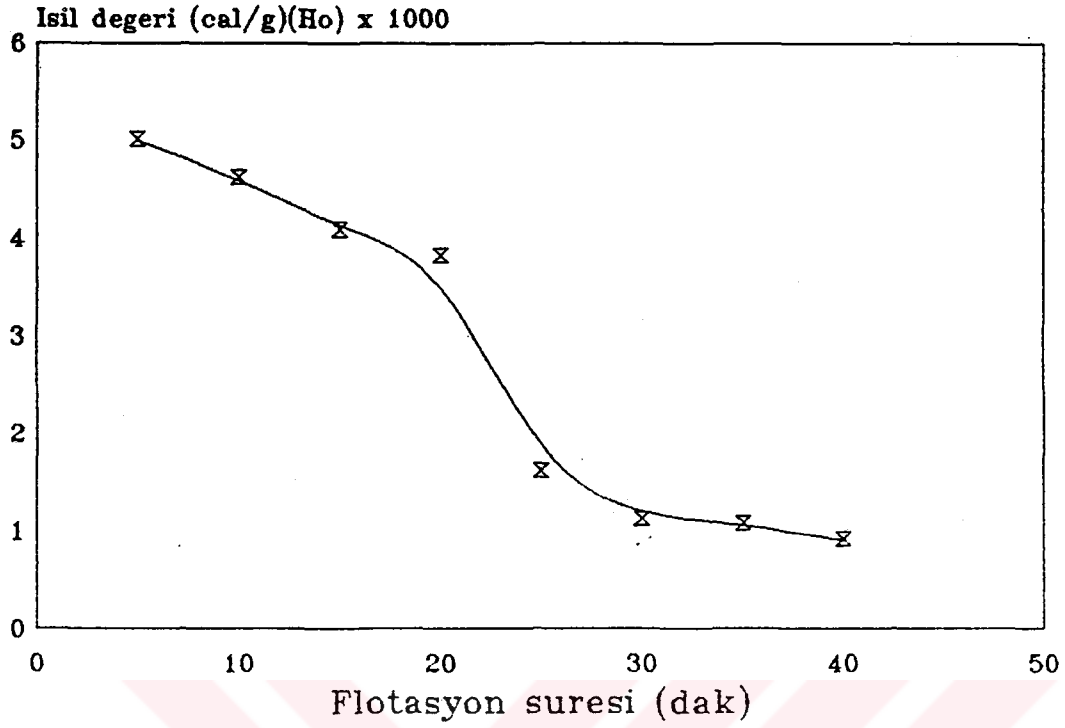
Şekil: 6.3 5 Dakika için Isıl Değeri ile Flotasyon Süresi Arasındaki ilişki

Tablo: 6.3 Ön Karıştırma Süresi 10 Dakika için Flotasyon Sonuçları

Flotasyon Süresi (dk)	Konsantre (g)	Konsantrede % Kül	Yanabilir Verim (%)	Isıl Deger (cal/g)
5	74.09	29.68	26.60	5005.80
10	19.68	34.42	6.59	4620.61
15	5.82	38.06	1.84	4090.32
20	8.16	36.72	2.64	3815.94
25	9.21	34.86	3.06	1618.28
30	4.08	55.10	0.94	1127.56
35	8.70	70.74	1.30	1077.43
40	10.65	69.72	1.65	908.58



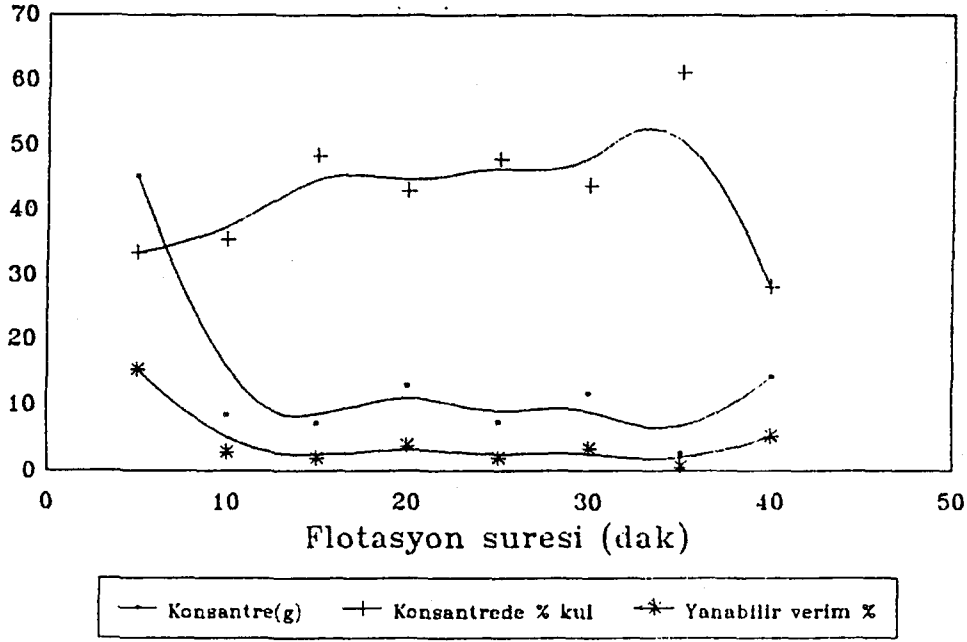
Şekil: 6.4 Ön Karıştırma Süresi 10 Dakikanın Flotasyona Etkisi



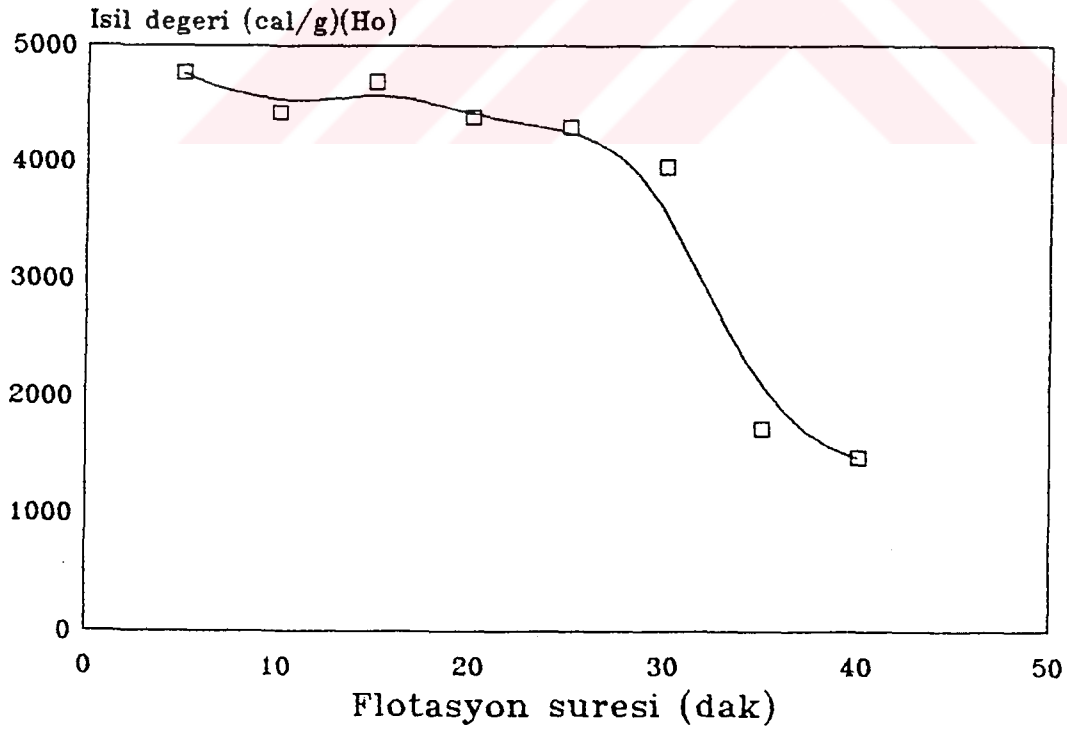
Şekil: 6.5 10 Dakika için Isıl Değeri ile Flotasyon Süresi Arasındaki ilişki

Tablo: 6.4 Ön Karıştırma Süresi 15 Dakika için Flotasyon Sonuçları

Flotasyon Süresi (dk)	Konsantre (g)	Konsantrede % Kül	Yanabilir Verim (%)	Isıl Değer (cal/g)
5	45.16	33.46	15.34	4767.13
10	8.31	35.34	2.74	4420.86
15	7.10	48.42	1.87	4692.93
20	12.85	42.96	3.74	4386.24
25	7.31	47.78	1.95	4294.72
30	11.62	43.64	3.34	3955.87
35	2.56	61.08	0.51	1722.42
40	14.08	28.09	5.17	1477.56



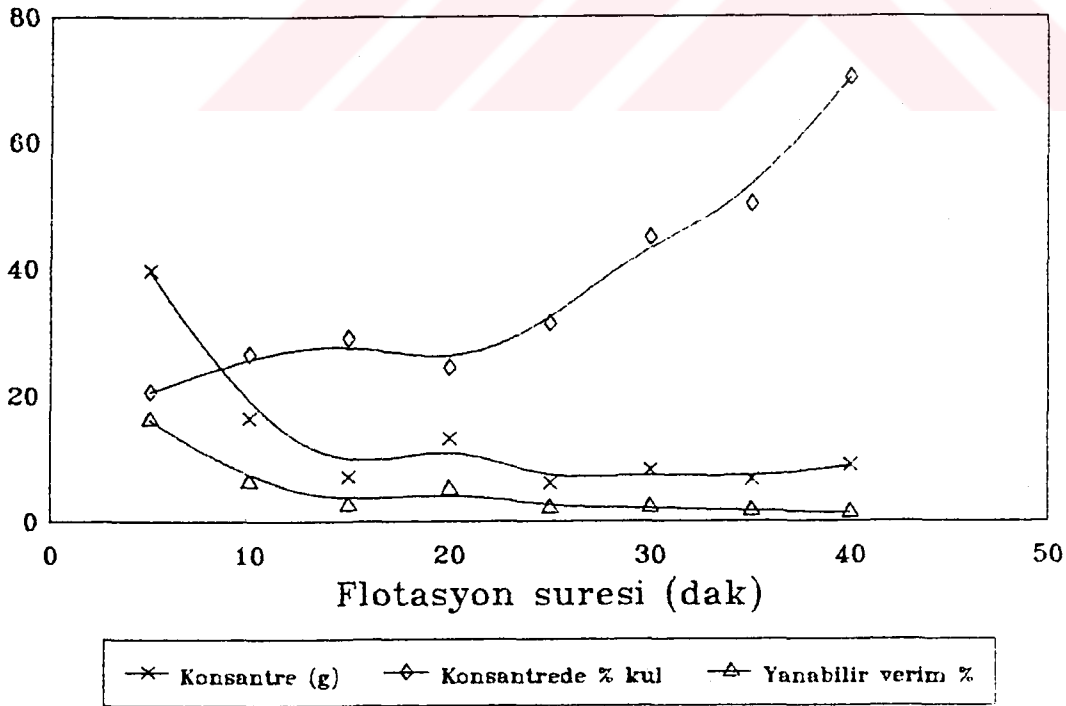
Şekil: 6.6 Ön Karıştırma Süresi 15 Dakikanın Flotasyona Etkisi



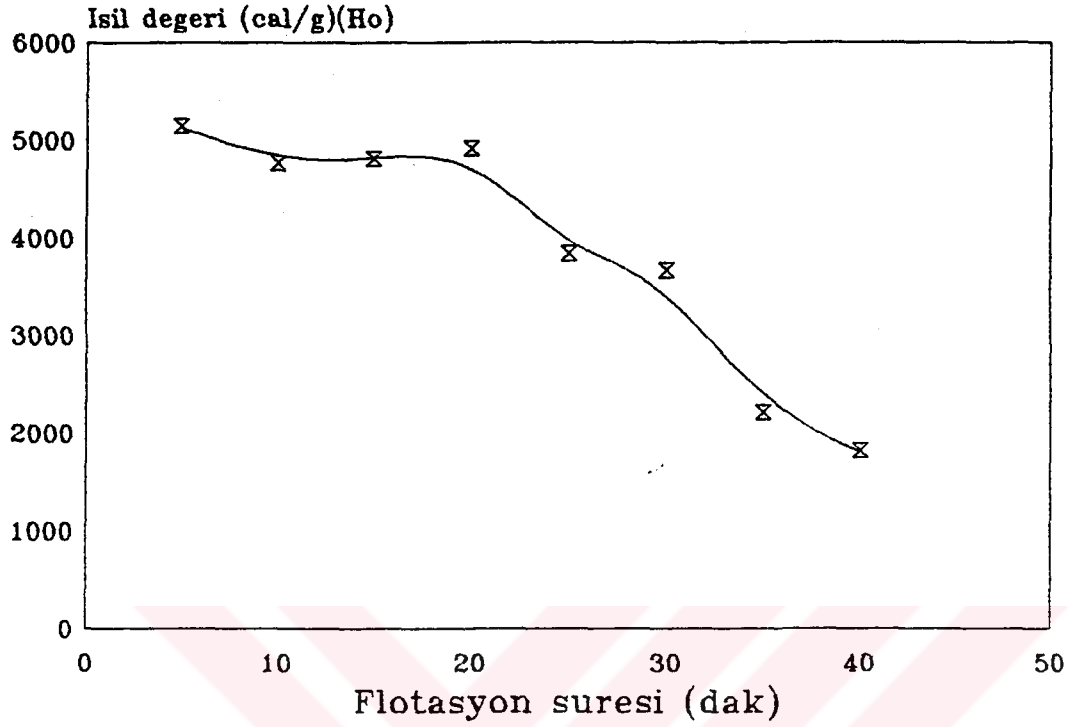
Şekil: 6.7 15 Dakika için Isıl Değeri ile Flotasyon Süresi Arasındaki ilişki

Tablo: 6.5 Ön Karıştırma Süresi 20 Dakika için Flotasyon Sonuçları

Flotasyon Süresi (dk)	Konsantre (g)	Konsantrede % Kül	Yanabilir Verim (%)	Isıl Değer (cal/g)
5	39.59	20.44	16.08	5143.09
10	16.23	26.38	6.10	4767.13
15	6.82	28.90	2.48	4814.13
20	12.98	24.28	5.02	4908.12
25	5.82	31.22	2.04	3839.62
30	7.98	44.84	2.25	3666.49
35	6.43	50.12	1.64	2204.73
40	8.67	70.20	1.32	1816.41



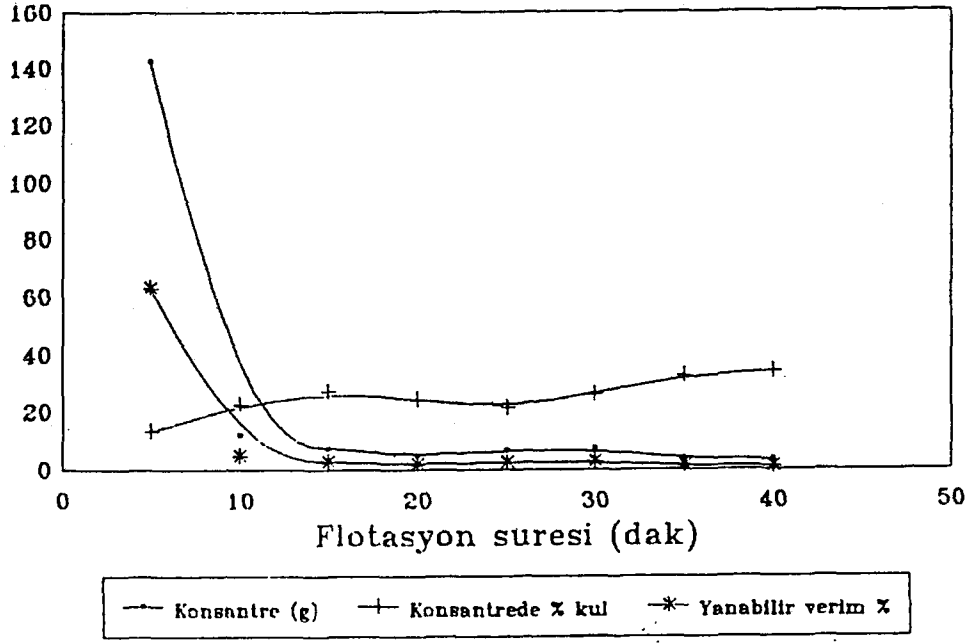
Şekil: 6.8 Ön Karıştırma Süresi 20 Dakikanın Flotasyona Etkisi



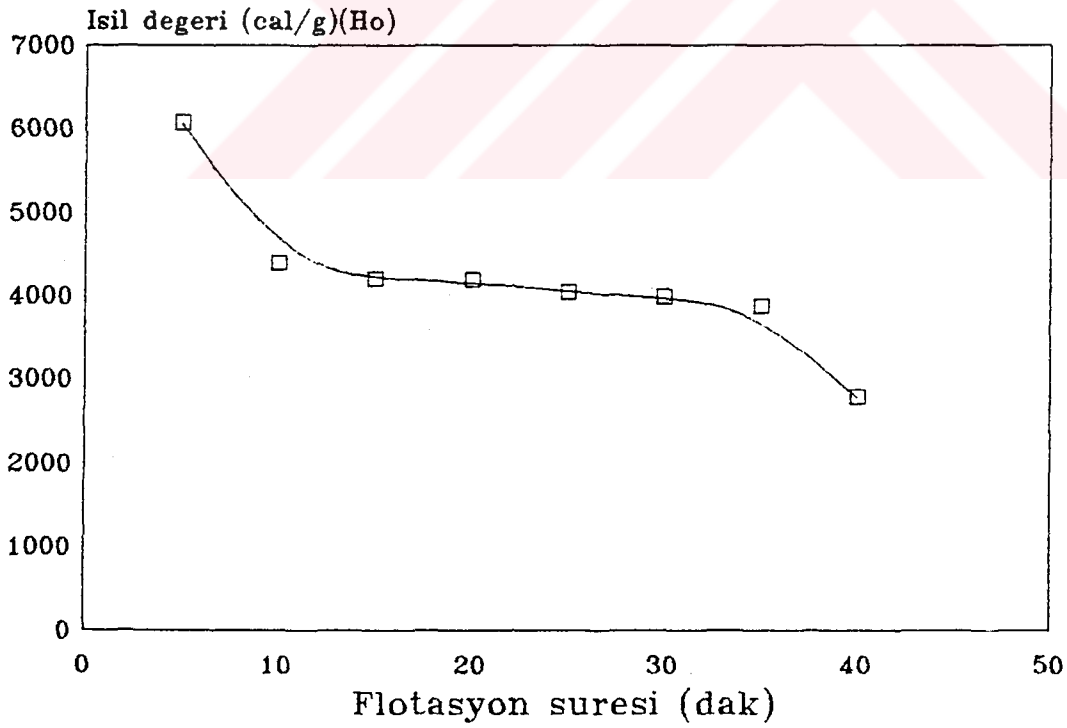
Şekil: 6.9 20 Dakika için Isıl Değeriyle Flotasyon Süresi Arasındaki ilişki

Tablo: 6.6 Ön Karıştırma Süresi 1 Dakika için Flotasyon Sonuçları

Flotasyon Süresi (dk)	Konsantre (g)	Konsantrede % Kül	Yanabilir Verim (%)	Isıl Değer (cal/g)
5	142.1472	13.30	62.93	6068.12
10	11.6577	22.52	4.61	4396.12
15	6.9555	27.10	2.59	4205.67
20	4.7084	24.28	1.82	4185.89
25	6.3447	21.50	2.54	4042.40
30	6.9623	26.04	2.62	3988.02
35	3.5278	32.48	1.21	3871.77
40	3.3002	33.88	1.11	2785.97



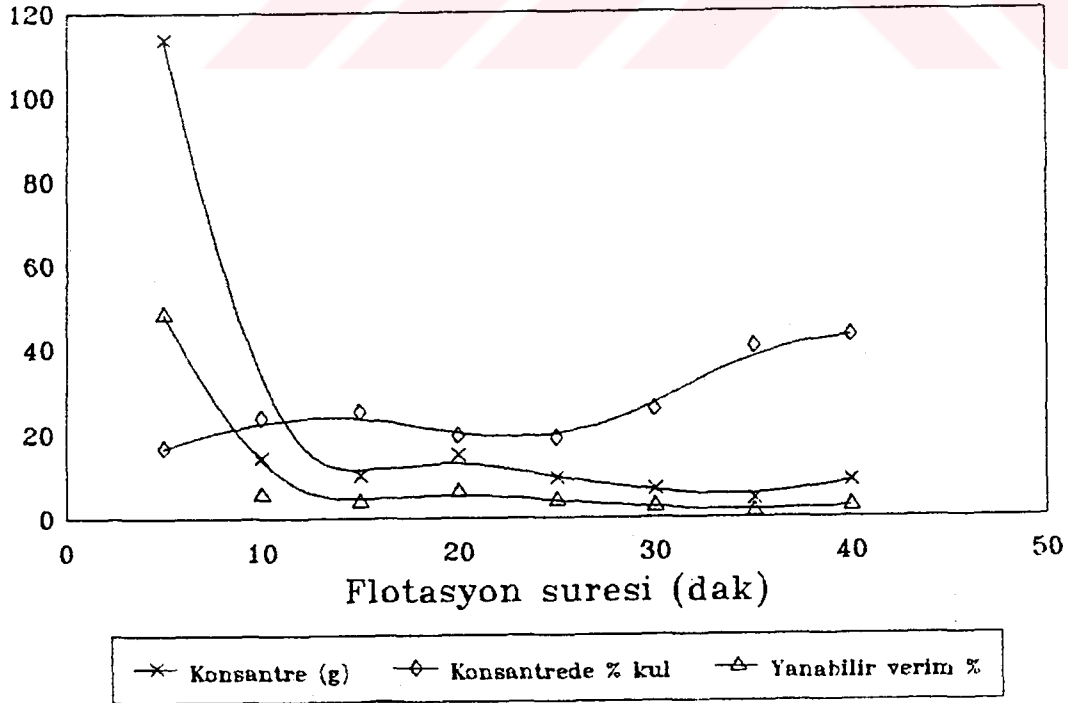
Şekil: 6.10 Ön Karıştırma Süresi 1 Dakikanın Flotasyona Etkisi



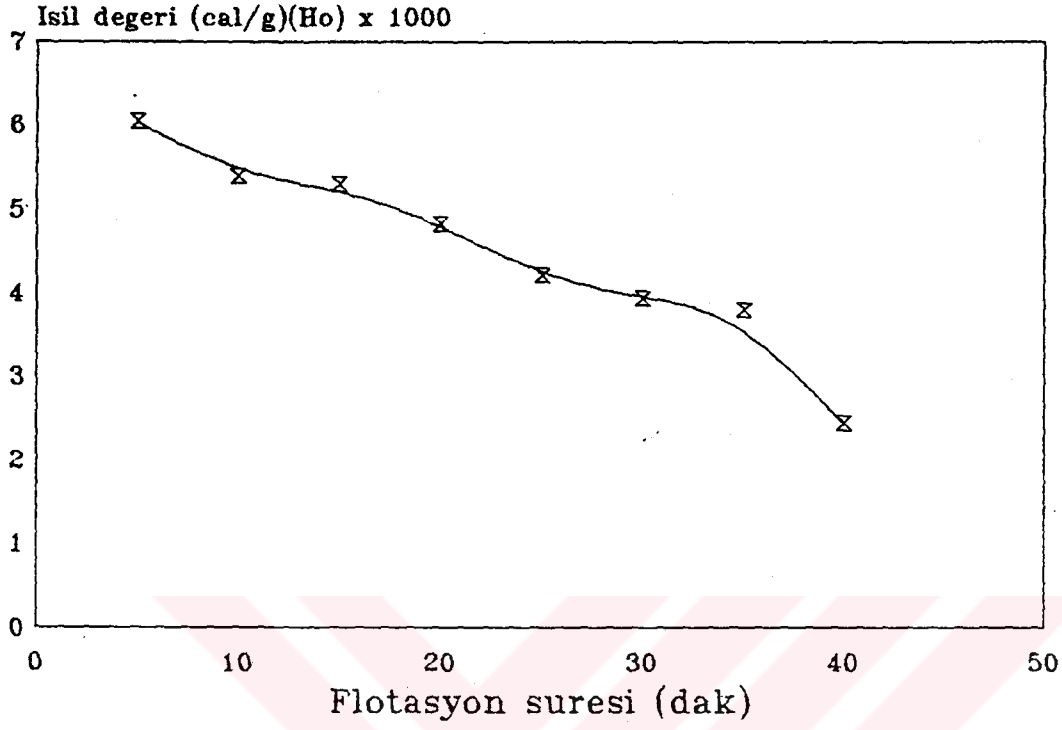
Şekil: 6.11 1 Dakika için Isıl Değeri ile Flotasyon Süresi Arasındaki ilişki

Tablo: 6.7 Ön Karıştırma Süresi 2 Dakika için Flotasyon
Sonuçları

Flotasyon Süresi (dk)	Konsantre (g)	Konsantrede % Kül	Yanabilir Verim (%)	Isıl Değer (cal/g)
5	113.5758	16.76	48.27	6043.38
10	14.0323	23.68	5.46	5387.94
15	9.8069	25.10	3.75	5289.01
20	14.7682	19.44	6.07	4819.07
25	9.3177	18.72	3.86	4215.57
30	6.4069	25.54	2.43	3933.60
35	4.1012	40.36	1.24	3795.10
40	8.4945	42.86	2.47	2442.17



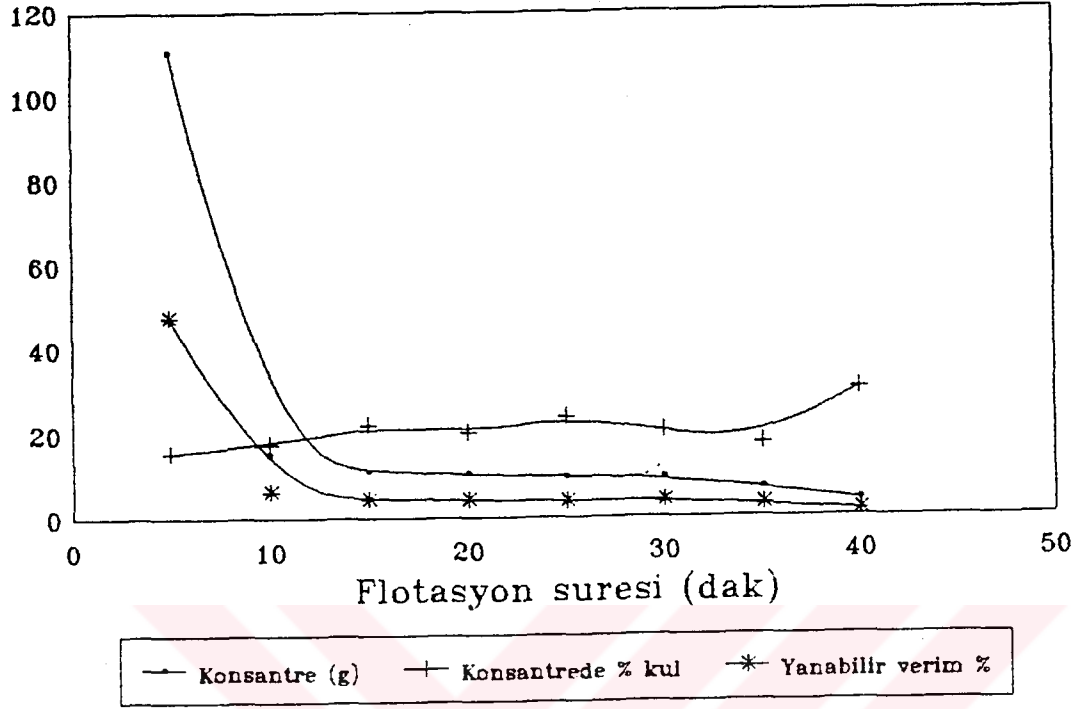
Şekil: 6.12 Ön Karıştırma Süresi 2 Dakikanın Flotasyona
Etkisi



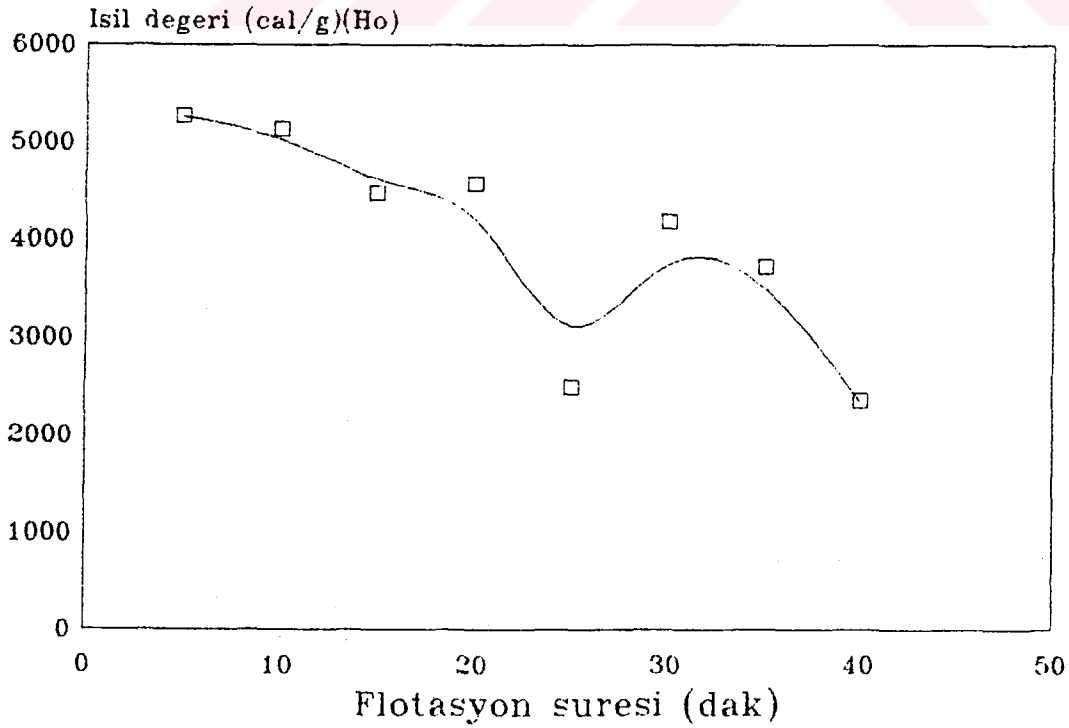
Şekil: 6.13 2 Dakika için Isıl Değeri ile Flotasyon Süresi Arasındaki ilişki

Tablo: 6.8 Ön Karıştırma Süresi 3 Dakika için Flotasyon Sonuçları

Flotasyon Süresi (dk)	Konsantre (g)	Konsantrede % Kül	Yanabilir Verim (%)	Isıl Değer (cal/g)
5	110.5464	15.40	47.75	5274.17
10	15.0224	17.52	6.32	5133.19
15	10.9710	22.10	4.36	4472.80
20	10.2911	20.10	4.19	4569.26
25	9.5078	23.62	3.70	2494.11
30	9.2842	20.22	3.78	4178.47
35	6.7828	17.24	2.86	3723.37
40	3.7521	30.00	1.34	2355.60



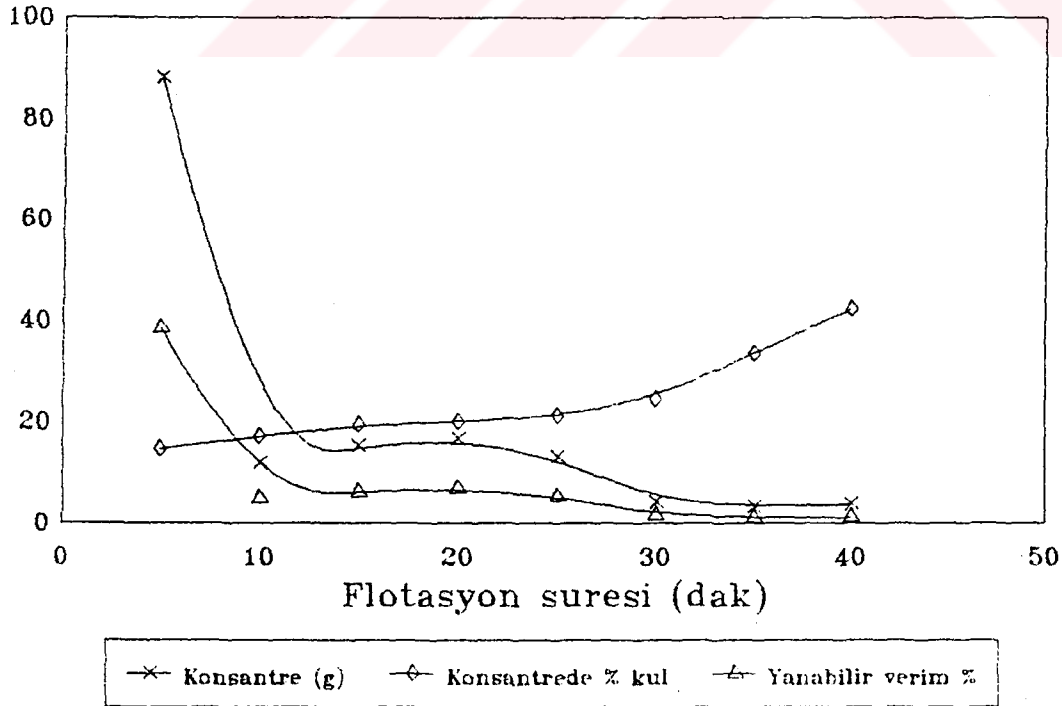
Şekil: 6.14 Ön Karıştırma Süresi 3 Dakikanın Flotasyona Etkisi



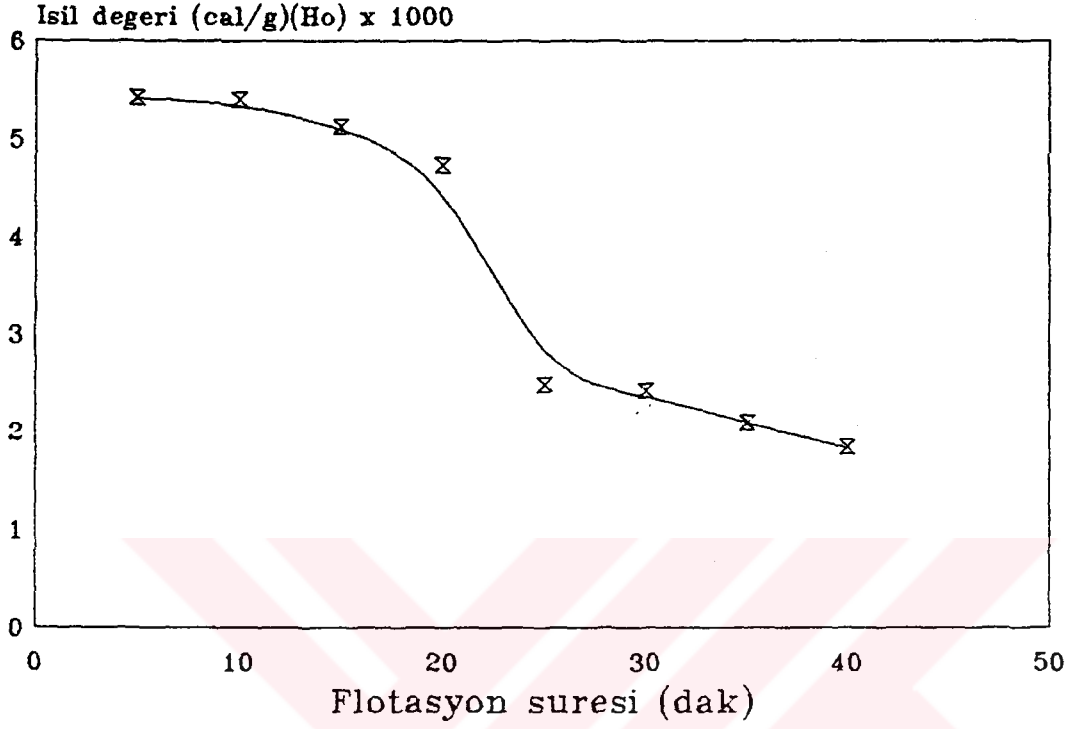
Şekil: 6.15 3 Dakika için Isıl Değeriyle Flotasyon Süresi Arasındaki ilişki

Tablo: 6.9 Ön Karıştırma Süresi 4 Dakika için Flotasyon
Sonuçları

Flotasyon Süresi (dk)	Konsantre (g)	Konsantrede % Kül	Yanabilir Verim (%)	Isıl Değer (cal/g)
5	88.1647	14.60	38.44	5417.61
10	11.7056	17.02	4.95	5397.82
15	15.0591	19.32	6.20	5125.75
20	16.5626	19.92	6.77	4730.02
25	13.0691	21.08	5.26	2484.23
30	4.0443	24.28	1.56	2417.43
35	3.0593	33.44	1.03	2083.53
40	3.7030	42.24	1.09	1836.19



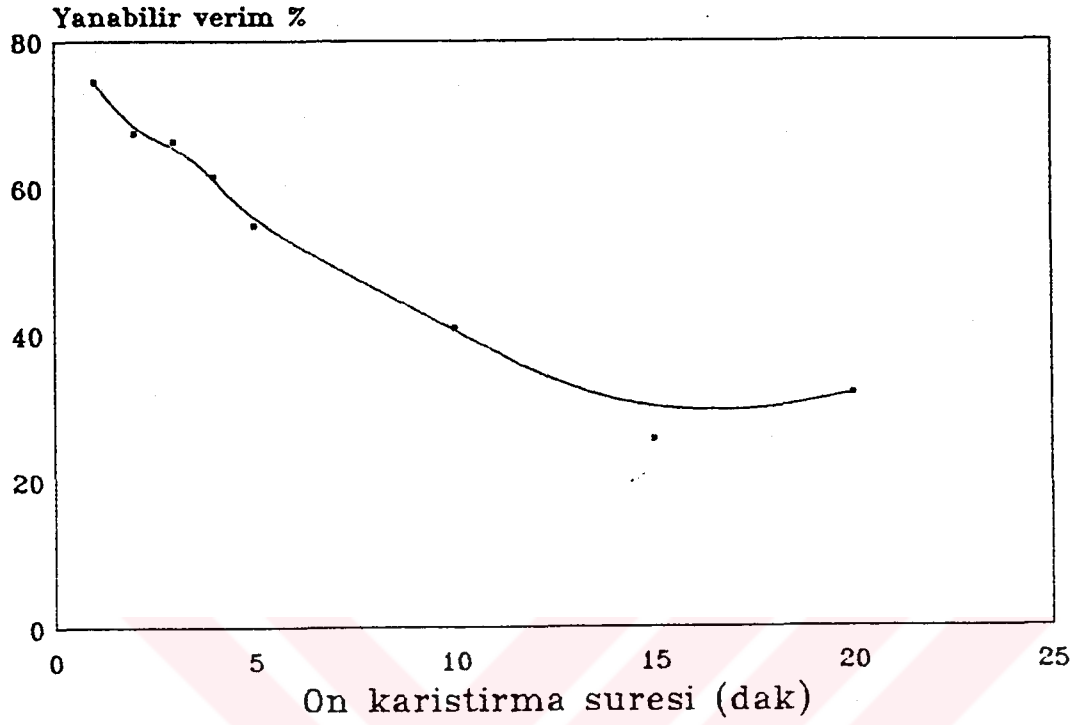
Şekil 6.16 Ön Karıştırma Süresi 4 Dakikanın Flotasyona
Etkisi



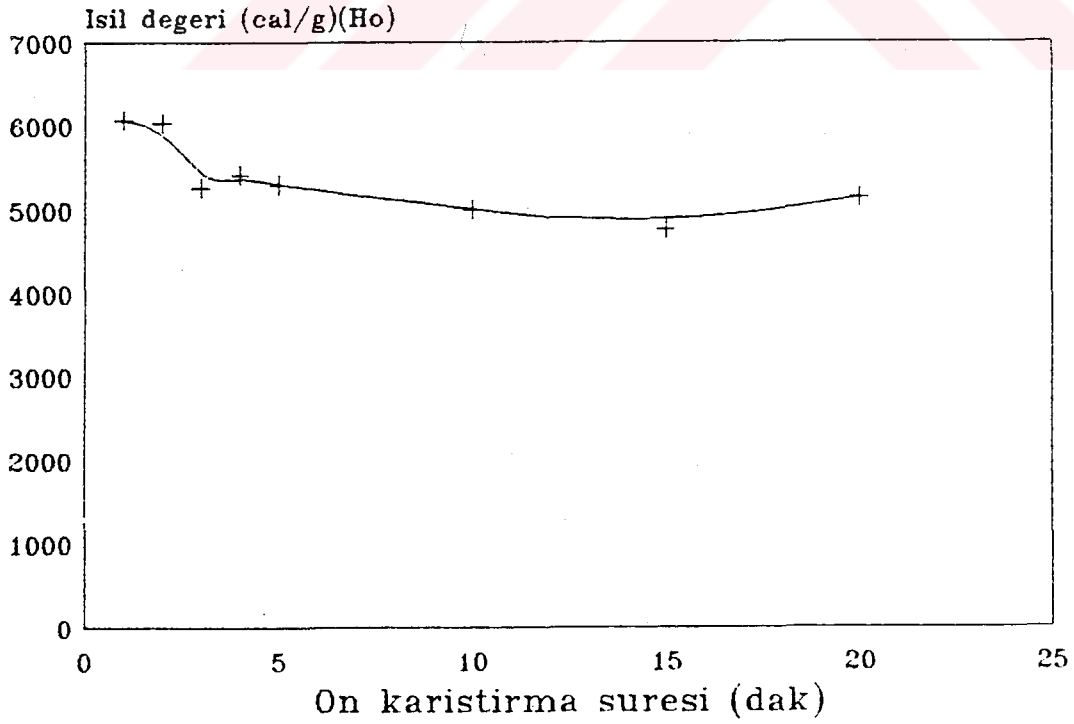
Şekil: 6.17 4 Dakika için Isıl Değeriyle Flotasyon Süresi Arasındaki ilişki

Tablo: 6.10 İlk 20 Dakika için Ön Karıştırma Süresinin Konsantre Miktarına Etkisi

Ön Karıştırma Süresi (dk)	Konsantre Miktarı (g)	% Kül	Yanabilir Verim (%)
1	165.4688	14.84	71.95
2	152.1832	18.19	63.55
3	146.8309	16.44	62.62
4	131.4920	16.02	56.36
5	126.2888	24.23	48.86
10	107.7500	31.53	37.67
15	73.4200	36.77	23.69
20	75.6200	23.13	29.68



Şekil: 6.18 İlk 20 Dakika için Ön Karıştırma Süresi ile % Yanabilir Verim Arasındaki ilişki



Şekil: 6.19 İlk 20 Dakika için Ön Karıştırma Süresi ile Isıl Değer Arasındaki ilişki

Hesaplar:

Pulp oranı: %20 katı madde

$$1000 \times 0.2 = 200 \text{ g}$$

Alınan kömür miktarı: $200 + 200 \times 2.54 = 205.08 \text{ g}$

Su miktarı: $1000 - 205.08 = 794.92 \text{ g}$

Ön karıştırmada kullanılan su miktarı

$$205.08 \text{ g kömür} \quad 0.60$$

$$X \quad 0.40$$

$$X = 136.72 \text{ ml su}$$

Toplayıcı miktarı: 5 kg/ton motorin

$$V_m = 1.0254 \text{ ml}$$

Köpük yapıcı miktarı: 400 g/ton çamyacı

$$V_c = 0.082 \text{ ml}$$

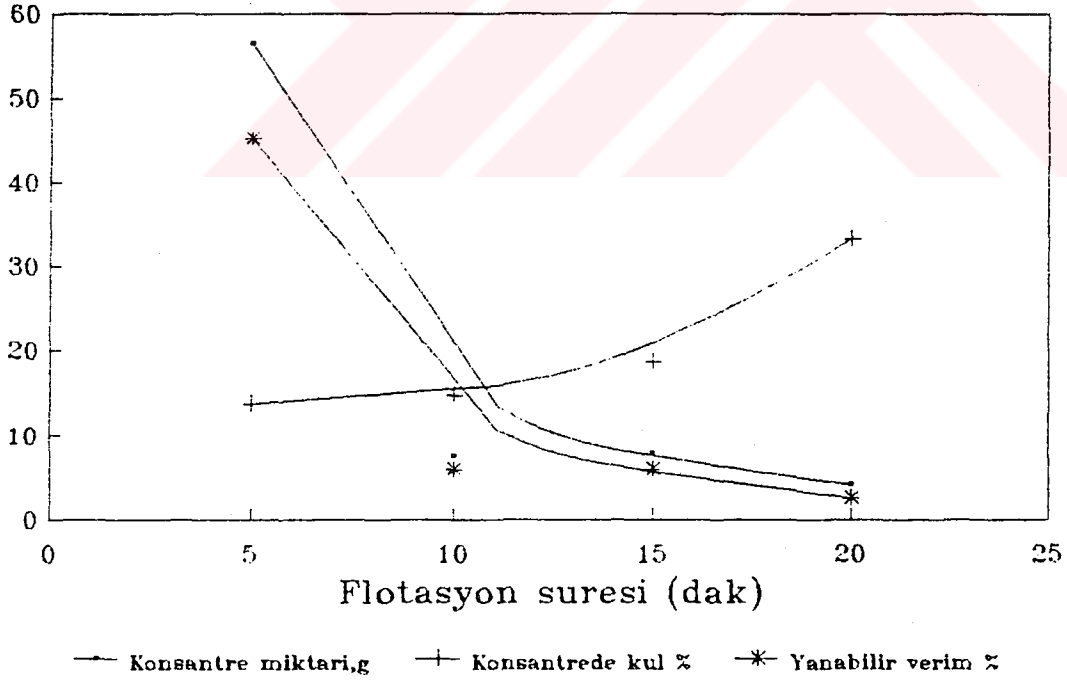
Önce 205.08 g kuru kömüre 136.72 ml su eklenerek ön karıştırma yapılmıştır. Daha sonra meydana gelen balçık yıkanıp süzölmüş ve etüvde kurutulmuştur. Kurutulan kömürden 205.08 g tartılmış ve üzerine 794.92 ml su eklenerek flotasyona başlanmıştır. 5'er dakika ara ile önce 1.0254 ml motorin, daha sonra 0.082 ml çamyacı eklenmiştir. Flotasyon işlemleri taramalar yapılarak sonuçlanmıştır.

Tablo: 6.11 Kimyasal Analiz Sonuçları

Ön Kar. Süresi (dk)	Nem (%)	Kül (%)	U.M. (%)	S.C. (%)	Kükürt (%)	Isıl Değer (cal/g)
5	2.54	46.12	24.42	26.92	0.824	2851.79
10	2.49	44.12	24.44	28.95	0.798	2694.79
15	2.44	45.36	24.49	27.71	0.773	2974.63
20	2.52	44.52	25.56	27.40	0.779	3006.55

Tablo: 6.12 Ön Karıştırma Süresi 5 Dakika için Flotasyon
Sonuçları

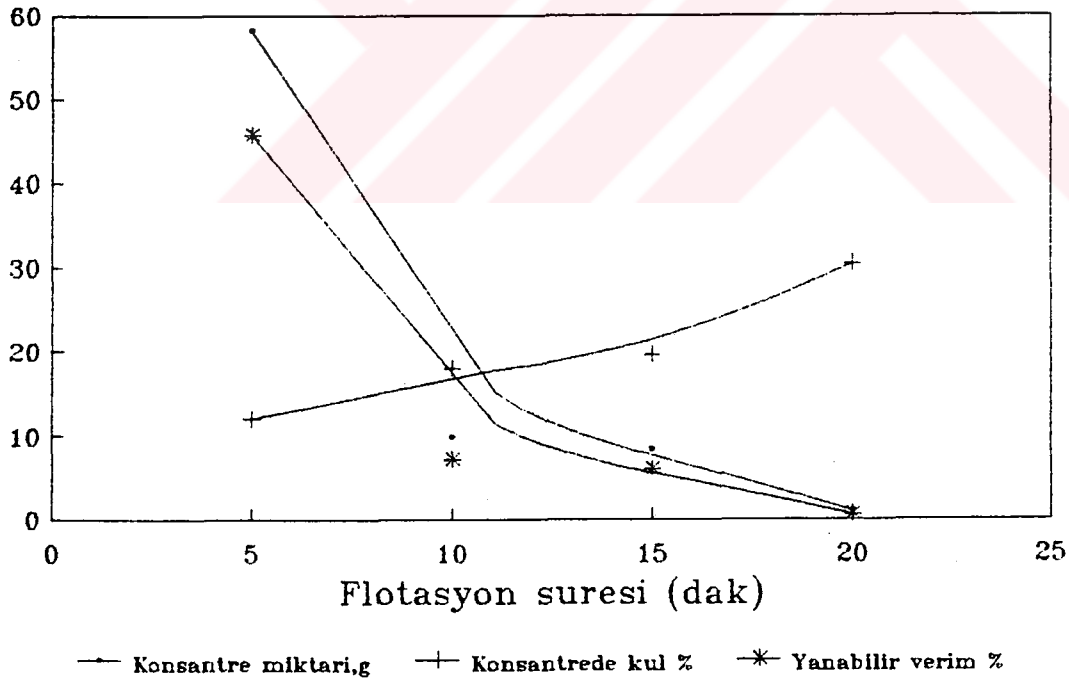
Flotasyon Süresi (dk)	Konsantre (g)	Konsantrede % Kül	Yanabilir Verim (%)
5	56.4116	13.75	45.15
10	7.4806	14.72	5.92
15	7.8413	18.64	5.92
20	4.0573	33.16	2.51



Şekil: 6.20 Ön Karıştırma Süresi 5 Dakikanın Flotasyona
Etkisi

Tablo: 6.13 Ön Karıştırma Süresi 10 Dakika İçin Flotasyon Sonuçları

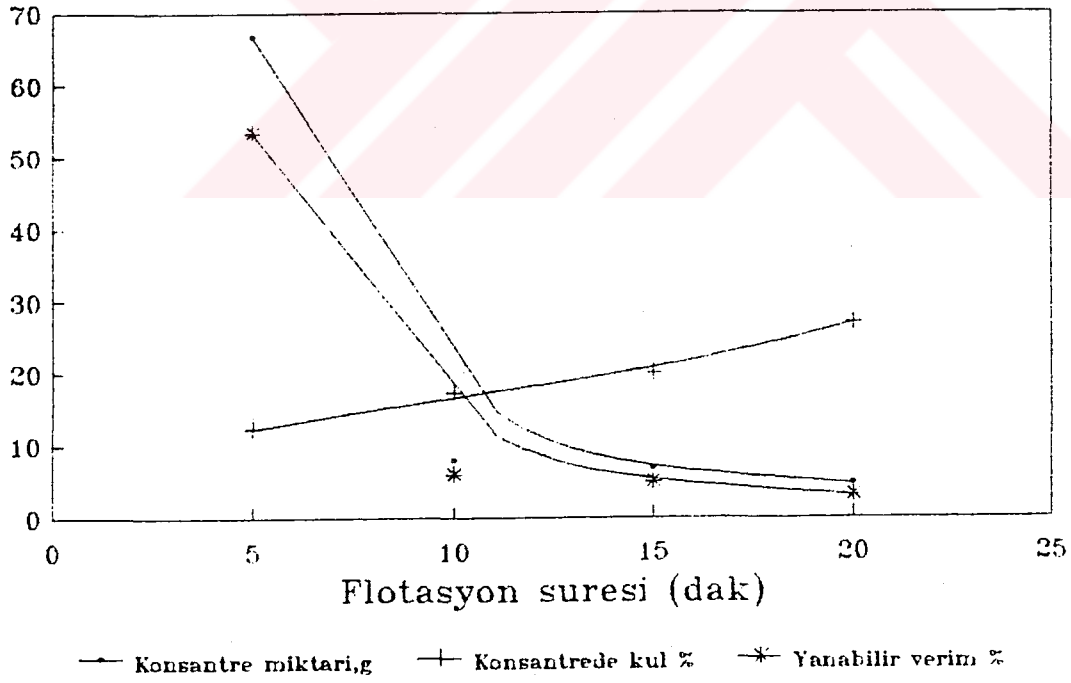
Flotasyon Süresi (dk)	Konsantre (g)	Konsantrede % Kül	Yanabilir Verim (%)
5	58.1053	12.04	45.730
10	9.8503	18.40	7.220
15	8.3614	19.56	6.010
20	1.0156	30.44	0.632



Şekil: 6.21 Ön Karıştırma Süresi 10 Dakikanın Flotasyona Etkisi

Tablo: 6.14 Ön Karıştırma Süresi 15 Dakika için Flotasyon Sonuçları

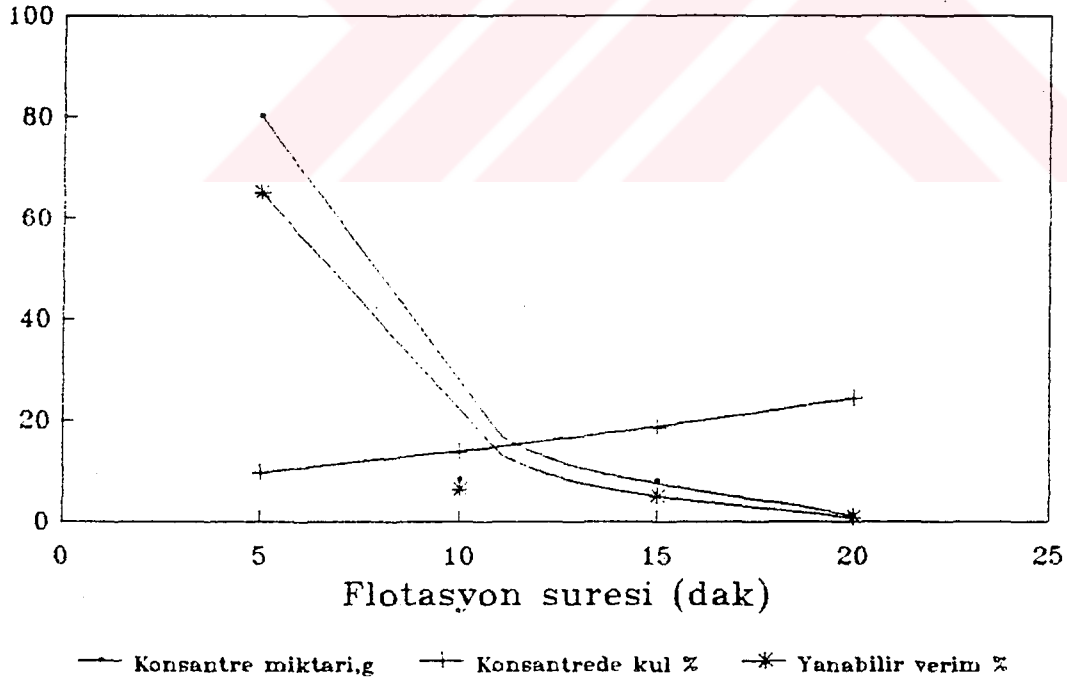
Flotasyon Süresi (dk)	Konsantre (g)	Konsantrede % Kül	Yanabilir Verim (%)
5	66.5958	12.35	53.41
10	7.8697	17.31	5.95
15	6.7726	19.96	4.96
20	4.6071	26.92	3.08



Şekil: 6.22 Ön Karıştırma Süresi 15 Dakikanın Flotasyona Etkisi

Tablo: 6.15 Ön Karıştırma Süresi 20 Dakika için Flotasyon
Sonuçları

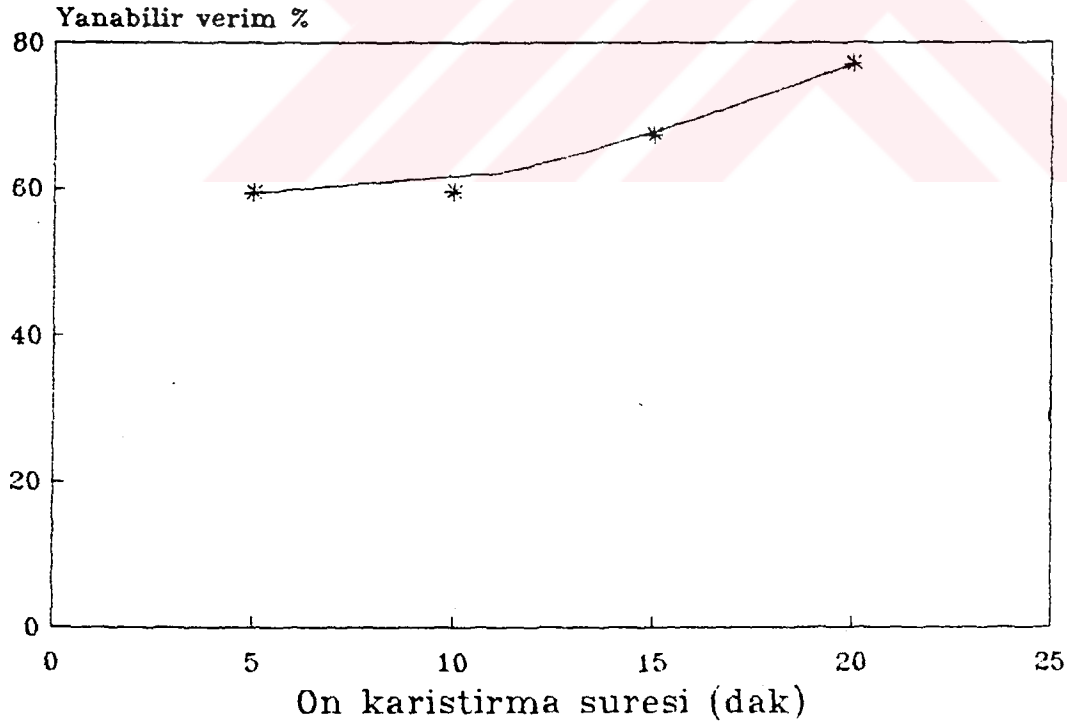
Flotasyon Süresi (dk)	Konsantre (g)	Konsantrede % Kül	Yanabilir Verim (%)
5	80.0436	9.68	65.15
10	8.1510	13.76	6.33
15	7.9121	18.56	4.79
20	1.1887	24.32	0.81



Şekil: 6.23 Ön Karıştırma Süresi 20 Dakikanın Flotasyona
Etkisi

Tablo: 6.16 Ön Karıştırma Süresinin Konsantre Miktarına Etkisi

Ön Karıştırma Süresi (dk)	Konsantre Miktarı (g)	% Kül	Yanabilir Verim (%)
5	75.7908	15.38	59.50
10	77.3326	13.85	59.60
15	85.8452	14.18	67.40
20	97.2954	10.92	77.08



Şekil: 6.24 Ön Karıştırma Süresi ile % Yanabilir Verim Arasındaki İlişki

Hesaplar:

Pulp oranı: %20 katı madde

$$2000 \times 0.20 = 400 \text{ g}$$

Alınan kömür miktarı: 411.16 g

Su miktarı: $2000 - 411.16 = 1588.84 \text{ g}$

Toplayıcı miktarı: 5 kg/ton motorin

$$V_m = 2.008 \text{ ml}$$

Köpük yapıcı miktarı: 400 g/ton çamyacı

$$V_c = 0.171 \text{ ml}$$

Belirli miktarda tartılmış kömür numunesi, kül fırınında 300, 350, 400 °C sıcaklıklarda havasız ortamda ısıtılmıştır. Havasız ortam yaratmak için fırından karbondioksit gazı geçirilmiştir. Daha sonra ayrı ayrı flotasyona tabi tutularak konsantre miktarı, konsantrede % kül ve % yanabilir verim hesaplanmıştır. Oksitlenmiş Amasra kömürünün flotasyon sonrası kül ve kükürt miktarları:

% kül: 19.82

% kükürt: 0.654

Tablo: 6.17 300, 350, 400 °C Sıcaklıkta Isıtılmış Kömürün

Kül ve Kükürt Analiz Sonuçları

Sıcaklık, T(°C)	Kül (%)	Kükürt (%)
300	48.86	0.705
350	48.82	0.686
400	48.02	0.684

Tablo: 6.18 300, 350, 400 °C Sıcaklıkta Isıtılmış Kömürün
Flotasyon Sonuçları

Sıcaklık T (°C)	Konsantre (g)	Konsantrede % Kül	Yanabilir Verim (%)	Kükürt (%)
300	78.6632	15.54	33.92	0.638
350	79.3654	14.18	34.78	0.624
400	80.4255	14.96	35.00	0.586

Hesaplar:

Pulp oranı: %20 katı madde

Alınan kömür miktarı: 411.16 g

Çözelti Miktarı: 1588.84 g

Toplayıcı miktarı: 5 kg/ton motorin

$V_m = 2.008$ ml

Köpük yapıcı miktarı: 400 g/ton çamyacı

$V_c = 0.171$ ml

İlk olarak 411.16 g kuru kömüre 10^{-3} konsantrasyonda 1588.84 ml çözelti eklenerek işleme başlanmıştır. 5'er dakika ara ile 2.008 ml motorin ve 0.171 ml çamyacı eklenerek flotasyon tamamlanmıştır.

Tablo: 6.19 10^{-3} C'luk Çözeltilerle Yapılan Flotasyon
Sonuçları

Çözelti C (10^{-3})	Konsantre (g)	Konsantrede % Kül	Yanabilir Verim (%)	Kükürt (%)
CrCl ₃ .6H ₂ O	82.3601	13.92	36.20	0.661
FeCl ₃ .6H ₂ O	81.0463	15.20	35.10	0.659
BaCl ₂ .2H ₂ O	91.2604	20.20	37.18	0.708

6.6. Oksitlenmiş ve Oksitlenmemiş Amasra Kömürünün Elektro- kinetik Potansiyelinin Ölçülmesi ve Alınan Sonuçlar

Oksitlenmiş kömür, flotasyon devresinde oksitlenmemiş kömüre göre daha farklı bir davranış içindedir. Flotasyon etkinliği kömür partikül yüzeylerinin hava ile oksidasyona maruz kalma derecesine bağlı olarak değişir. Elektrokinetik potansiyel ölçümleri oksitlenmiş kömür yüzey özelliklerinin saptanmasında etkili yöntemdir.

Çalışmalarda kullanılan kömür örneklerinin elektrokinetik potansiyelleri 'Zetameter 3.0+' tipi zetametrede ölçülmüştür. FeCl₃, CrCl₃, BaCl₂, Al₂(SO₄), CuSO₄ çözeltileriyle yapılan elektrokinetik ölçümler sonucunda, okside kömürün CrCl₃ çözeltisiyle verdiği sonuçta, yükün nötr olduğu nokta olan izoelektrik nokta (IEP) 5.10^{-4} konsantrasyonda belirlenmiştir. Diğer çözeltilerle yapılan elektrokinetik potansiyel ölçümlerinde hem oksitlenmiş kömür hem de normal kömür için izoelektrik nokta belirlenememiştir.

Tablo: 6.20 FeCl_3 Çözeltisi ile Oksitlenmiş ve Normal Kömürlerin Konsantrasyon Değişimine Karşı mV Cinsinden Zeta Potansiyelleri

Konsantrasyon (C)	Okside Kömür mV	Normal Kömür mV
10^{-3}	12.530	24.490
$5 \cdot 10^{-4}$	9.898	20.060
$1 \cdot 10^{-4}$	7.804	9.156
$5 \cdot 10^{-5}$	6.515	-9.430
$1 \cdot 10^{-5}$	-5.750	-14.900
$5 \cdot 10^{-6}$	-8.440	-15.100

Tablo: 6.21 CrCl_3 Çözeltisi ile Oksitlenmiş ve Normal Kömürlerin Konsantrasyon Değişimine Karşı mV Cinsinden Zeta Potansiyeli

Konsantrasyon (C)	Okside Kömür mV	Normal Kömür mV
10^{-3}	4.14	9.01
$5 \cdot 10^{-4}$	0.00	6.78
$1 \cdot 10^{-4}$	-3.91	-7.53
$5 \cdot 10^{-5}$	-6.89	-11.00
$1 \cdot 10^{-5}$	-11.20	-12.30
$5 \cdot 10^{-6}$	-10.90	-13.00

Tablo: 6.22 BaCl_2 Çözeltisi ile Oksitlenmiş ve Normal Kömürlerin Konsantrasyon Değişimine Karşı mV Cinsinden Zeta Potansiyelleri

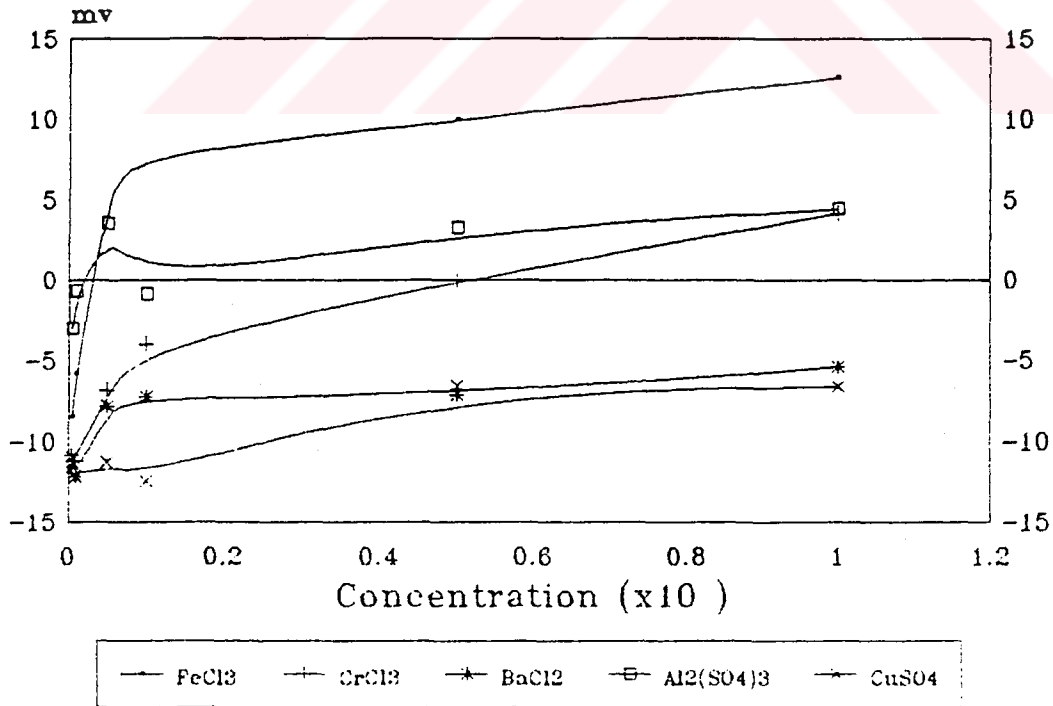
Konsantrasyon (C)	Okside Kömür mV	Normal Kömür mV
10^{-3}	-5.39	-8.21
$5 \cdot 10^{-4}$	-7.15	-11.70
$1 \cdot 10^{-4}$	-7.23	-11.90
$5 \cdot 10^{-5}$	-7.79	-11.20
$1 \cdot 10^{-5}$	-12.20	-14.60
$5 \cdot 10^{-6}$	-11.60	-12.90

Tablo: 6.23 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ Çözeltisi ile Oksitlenmiş ve Normal Kömürlerin Konsantrasyon Değişimine Karşı mV Cinsinden Zeta Potansiyelleri

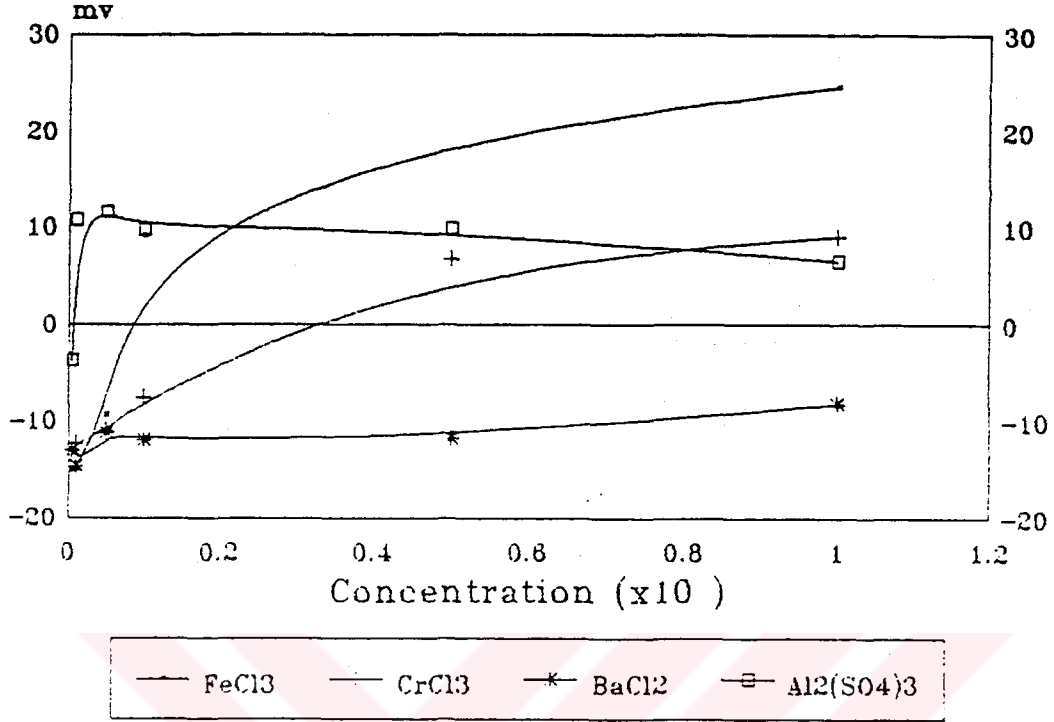
Konsantrasyon (C)	Okside Kömür mV	Normal Kömür mV
10^{-3}	4.421	6.915
$5 \cdot 10^{-4}$	3.234	9.812
$1 \cdot 10^{-4}$	-0.867	9.796
$5 \cdot 10^{-5}$	3.531	11.650
$1 \cdot 10^{-5}$	-0.648	10.780
$5 \cdot 10^{-6}$	-2.960	-3.680

Tablo: 6.24 CuSO_4 Çözeltisi ile Oksitlenmiş Kömürün
Konsantrasyon Değişimine Karşı mV Cinsinden
Zeta Potansiyelleri

Konsantrasyon (C)	Okside Kömür mV
10^{-3}	-6.61
$5 \cdot 10^{-4}$	-6.57
$1 \cdot 10^{-4}$	-12.50
$5 \cdot 10^{-5}$	-11.30
$1 \cdot 10^{-5}$	-12.30
$5 \cdot 10^{-6}$	-11.00



Şekil: 6.25 FeCl_3 , CrCl_3 , BaCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve CuSO_4 Çözeltileri ile Oksitlenmiş Kömürün Konsantrasyon Değişimine Karşı Zeta Potansiyeli Değişimi



Şekil: 6.26 FeCl_3 , CrCl_3 , BaCl_2 ve $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ Çözeltileri ile Normal Kömürün Konsantrasyon Değişimine Karşı Zeta Potansiyeli Değişimi

SONUÇ VE TARTIŞMA

Lavvarlarda atık olarak biriken ince boyutta kömürün, atmosfer koşullarında bekletilmesi sonucu, flotasyonu zorlaşmaktadır. Ancak, bu kömürlerin flotasyonla zenginleştirilerek geri kazanılması enerji açısından öneme sahiptir. Ayrıca oksitlenmiş kömürün flotasyonunun incelenmesi, yeniden aşılın ocaklardan çıkarılan kömürün flotasyonuna da yararlı olacaktır.

Bu çalışmada, çeşitli faktörlerin oksitlenmiş kömür örneğinin flotasyonuna etkisi incelenmiştir. Özellikle, elde edilen konsantre miktarının artırılması, konsantrede kül

oranının düşürülmesi ve yanabilir verimin yükseltilmesi doğrultusunda çeşitli denemeler yapılmıştır. Oksitlenmiş Amasra kömürü ile yapılan denemelerde, aşağıda verilen sonuçlar elde edilmiştir.

1) Oksitlenmiş kömürün flotasyonunda ön karıştırma süresinin flotasyon verimine etkisini incelemek için yapılan çalışmada 5, 10, 15, 20 dakikalar kullanılarak ön karıştırma yapılmış ve en iyi sonuç 5 dakika ile sağlanmıştır. Flotasyon süresinin etkisi incelendiğinde, gerekli sürenin 20 dakika olarak alınması uygun görülmüştür. 20 dakikadan sonra kül miktarının çok fazla arttığı ve yanabilir verimin azaldığı görülmüştür. Bu sonuçların etkisi ile 5 dakika ön karıştırma sonucunda ortalama kül miktarı %24.23, yanabilir verim %48.86 olarak bulunmuştur.

2) 5 dakika ön karıştırma sonunda bulunan değerlerden yola çıkarak daha iyi sonuç alabilmek için 1, 2, 3 ve 4 dakika ön karıştırma süreleri kullanılmış ve 1 dakika ön karıştırma sonucunda istenilen değerlere ulaşılmıştır. 1 dakika ön karıştırma sonunda ortalama kül miktarı %14.84, yanabilir verim %71.95'e ulaşmıştır.

3) Flotasyonda yapılan ön karıştırmada amaç, kömür yüzeyindeki oksitlenmiş tabakayı aşırı sürtünme ile yüzeysel olarak gidermek ve kömür kalitesini artırmaktır. Ön karıştırma süresini artırdığımız taktirde inorganik maddeler daha çok parçalanmakta ve süspansiyonda balçık oluşturmaktadır. Bu balçık mineral partikülü ile reaktif madde arasındaki adezyon çekim

kuvvetini azaltır, yani mineral partikül yüzeyinde reaktif madde adsorpsiyonu gerçekleşmez. Böylece flotasyon verimi düşmektedir. Bunu önlemek için optimum bir ön karıştırma süresinden sonra ön karıştırmaya tabi tutulmuş sulu karışım yıkanarak ve süzülerek balçığın uzaklaştırılması ile kömürün flotasyon etkinliği artırılmaktadır. Bu amaçla yapılan flotasyon denemelerinde 5, 10, 15, 20 dakika ön karıştırma süreleri denenmiş ve 20 dakika sonunda istenilen değerlere ulaşılmıştır. Sonuç olarak ortalama kül miktarı %10.92, yanabilir verim %77.08 bulunmuştur.

4) Oksitlenmiş Amasra kömürü, 300, 350, 400 °C'da havasız ortamda termik işleme tabi tutulduktan sonra, flotasyon yapılmıştır. Elde ettiğimiz bulgular sonucunda normal flotasyondan %5 daha yüksek kül giderimi görülmüştür. Örneğin normal flotasyona (termik işlem görmeyen kömür) kül miktarı %19.82 iken 350 °C'da termik işleminden sonra yapılan flotasyonda kül miktarı %14.18 olarak bulunmuştur. Konsantredeki kül miktarı azalmıştır fakat termik işlem pahalı olduğu için bu işlem ekonomik değildir.

5) Oksitlenmiş Amasra kömürünün zeta potansiyelini ölçmek için FeCl_3 , CrCl_3 , BaCl_2 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 çözeltileri kullanılmış fakat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ve CuSO_4 ile değişen sonuçlar elde edilmiştir. Bundan hareketle FeCl_3 , CrCl_3 ve BaCl_2 ile flotasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bunun sonucunda CrCl_3 ile %13.92 kül miktarı ve %36.20 yanabilir verime ulaşılmıştır. Sonuç olarak klorür çözeltilerinin flotasyonda etkin olduğu söylenebilir.

Bu çalışma sonunda, oksitlenmiş Amasra kömürünün flotasyon ve demineralizasyon işlemleri ile zenginleştirilebileceği saptanmıştır.

6.7. Demineralizasyon Denemeleri

Demineralizasyon denemelerinde, Amasra lavvarından alınan oksitlenmiş kömürün içerisindeki mineral maddelerin giderilmesi için değişik konsantrasyonlarda çözeltiler kullanılmıştır.

Bu amaçla baz çözeltisi olarak NaOH, asidik çözelti olarak HCl, H_2SO_4 , HNO_3 ve HF kullanılmıştır. Denemelerde %10, %20, %30'luk asit çözeltileri ve 0.5 N NaOH kullanılarak % kül, % kükürt, % UM, % nem ve % SC miktarları belirlenmiştir.

İşlem sırasında 5 g kuru kömür örneği 80 ml çözelti ile 20 dakika karıştırılmış, süzülüp kurutulduktan sonra kimyasal analizleri yapılmıştır.

Tablo: 6.25 %10'luk HCl, H_2SO_4 , HNO_3 ve NaOH ile Yapılan Ardışık Demineralizasyon Kimyasal Analiz Sonuçları

				Ardışık Demineralizasyon 0.5 N NaOH +		
%	%10 H_2SO_4	%10 HCl	%10 HNO_3	%10 H_2SO_4	%10 HCl	%10 HNO_3
Kül	36.70	28.20	35.62	35.58	27.98	34.92
Nem	2.64	2.44	2.57	2.59	2.39	2.61
S	0.96	0.70	0.95	0.87	0.74	0.79
UM	20.49	24.77	25.46	28.60	25.00	26.65
SC	40.17	44.59	36.35	33.23	44.63	35.82

Tablo: 6.26 %20'lik HCl, H₂SO₄, HNO₃ ve NaOH ile Yapılan Ardışık Demineralizasyon Kimyasal Analiz Sonuçları

				Ardışık Demineralizasyon 0.5 N NaOH +		
%	%20 H ₂ SO ₄	%20 HCl	%20 HNO ₃	%20 H ₂ SO ₄	%20 HCl	%20 HNO ₃
Kül	43.04	44.48	45.64	42.88	42.94	42.80
Nem	3.25	3.10	3.11	3.18	3.09	3.01
S	1.09	0.94	1.03	1.07	0.85	0.79
UM	22.23	24.32	25.02	25.72	26.04	30.67
SC	31.48	28.10	26.23	28.22	27.93	23.52

Tablo: 6.27 %30'luk HCl, H₂SO₄, HNO₃ ve NaOH ile Yapılan Ardışık Demineralizasyon Kimyasal Analiz Sonuçları

				Ardışık Demineralizasyon 0.5 N NaOH +		
%	%30 H ₂ SO ₄	%30 HCl	%30 HNO ₃	%30 H ₂ SO ₄	%30 HCl	%30 HNO ₃
Kül	45.64	47.35	48.96	45.00	41.44	44.08
Nem	3.25	3.18	3.21	3.22	3.07	3.18
S	1.06	1.02	1.04	1.99	0.85	0.88
UM	21.33	24.23	33.17	34.04	25.44	28.02
SC	29.78	25.24	14.66	17.74	30.05	24.72

Tablo: 6.28 %10, %20, %30 HF Kullanılarak Yapılan Ardışık Demineralizasyon Kimyasal Analiz Sonuçları

%	%10 HF	%20 HF	%30 HF
Kül	13.560	7.880	6.560
Nem	2.650	2.510	2.42
S	1.264	1.201	1.104
UM	30.160	32.330	40.960
SC	53.630	57.280	50.060

Tablo: 6.29 Ardışık İki Asit ve NaOH ile Yapılan Demineralizasyon Kimyasal Analiz Sonuçları

%	%10 H ₂ SO ₄ +%10 HCl 0.5 N NaOH	%10 H ₂ SO ₄ +%10 HNO ₃ 0.5 N NaOH	%10 HCl+%10 HNO ₃ 0.5 N NaOH
Kül	35.58	32.92	32.48
Nem	1.96	1.85	1.78
S	0.91	0.81	0.75
UM	24.97	26.34	28.63
SC	47.49	38.89	37.11

SONUÇ VE TARTIŞMA

Havanın etkisiyle oksitlenmiş Amasra kömürünün içerisindeki mineral maddelerin giderilmesi amacıyla yapılan demineralizasyon işleminde 4 çeşit asitle çalışıldı. Bu asitlerin 3 farklı konsantrasyonları kullanılarak yapılan denemelerde sonuçlar % kül, % nem, % kükürt, % UM ve % SC olarak belirlendi. Ayrıca asit + NaOH karışımları ile de demineralizasyon denemeleri yapıldı.

Elde edilen bulgularla şu sonuşlara varıldı.

- 1) HCl, H₂SO₄, HNO₃ ile yapılan şalışmalarda en iyi verime HCl ile ulaşılmıştır ve kül miktarı %28.20'ye dūřürölmüřtür. Ayrıca demineralizasyonda amaç, kömürün organik yapısını etkilemeden mineral maddelerin uzaklaştırılması olduğundan deneyelerde en iyi verim %10 konsantrasyonda elde edilmiştir.
- 2) Ayrıca asitlerle beraber 0.5 N NaOH çözeltilisi kullanılarak yapılan ardışık demineralizasyon deneylerinde NaOH'ın demineralizasyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bulunan sonuşlar, Karaca H., Önal Y. ve Ceylan K. tarafından Mengen ve Tunçbilek linyitleriyle yapılan şalışmalarla ilgili sonuşlara ters dūřmektedir. Yüksek oranda bir verim artışına ulaşılamamıştır.
- 3) HF kullanılarak yapılan demineralizasyon deneylerinde en iyi sonuç %30'luk HF ile sağlanmıştır. Kül miktarı %6.56'ya dūřürölmüřtür. Oksitlenmiř Amasra kömürünün üzerinde yaptığımız zenginleştirme işlemlerinde (flotasyon, demineralizasyon) en yüksek verime HF ile ulaşılmıştır.

KAYNAKLAR

- 1) ATAĞ, S., "Flotasyon ilkeleri ve Uygulaması", İTÜ Maden Fakültesi, 1982.
- 2) GLEMBOTSKII V.A., KLASSEN, V.I., PLAKSIN, I.N., "Flotation" Primary Sources, New York, 1972.
- 3) ARIÖĞLU, E., KURAL, O., "Linyit ve Kullanım Alanları", Kömür Kimyası ve Teknolojisi, Editör: Kural, O., İstanbul, 1988.
- 4) SCARF, F., HALL, D.A., YEARSLEY, C.W., Trans. Inst. Mining Engr., 100, 1941.
- 5) YETGİNBALTACI, H., "Okside Kömürün Flotasyonu", Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü, Bitirme Tezi, İstanbul, 1993.
- 6) TMMOB., Maden Mühendisleri Odası, Zonguldak Şubesi, "Türkiye 6. Kömür Kongresi", 23-27 Mayıs, Zonguldak, 1988.
- 7) KARŞILAYAN, H., "Amasra Kömürünün Flotasyon Özelliklerinin İncelenmesi", Yıldız Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 1986.
- 8) ÖZBAYOĞLU, G., "Coal Flotation", Mineral Processing Design, NATO ASI Series, 76-105.
- 9) LOWRY, H.H., Chemistry of Coal. Utilization, Sec. Suppl. Vol., John Wiley and Sons, Inc., New York, 1981.
- 10) DUNCAN, J.S., "Introduction to Colloid and Surface Chemistry", Butterworth Co. Ltd., London, 1970.
- 11) TMMOB, Maden Mühendisleri Odası Yayını, Türkiye 4. Kömür Kongresi, 7-11 Mayıs, Zonguldak, 1984.

- 12) ETHEM, M.Y., AACHEN, T.H., Maden Fakóltesi Cevher Hazır-
lama Kürsüsü Ders Notları, 1961.
- 13) GURSES, A., BAYRAKÇEKEN, S., DOYMUŞ, K., GÜLABOĞLU, M.Ş.,
"Kömür/Su Arayüzeyinde CTAB Adsorpsiyonu", Atatürk Üni-
versitesi, Mühendislik Fakóltesi, Kimya Mühendisliği Bö-
lümü, Erzurum.
- 14) KARACA, H., ÖNAL, Y., CEYLAN, K., "Linyitlerin Ardışık
Ön işlemlerle Demineralizasyonu", İnönü Üniversitesi,
Mühendislik Fakóltesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Malat-
ya.
- 15) "Radiolytic Desulphurization of High-Sulphur Coals", Vol.
70, Fuel, 1991, January, S. 24-28.

ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında İstanbul'da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi burada tamamladım. 1987 yılında girdiğim Yıldız Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 1991 yılında mezun oldum. Aynı yıl içinde Yüksek Lisans öğrenimime başladım.

T.C. YATIRIM KÖŞETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ