

TÜRKİYE 6. KÖMÜR KONGRESİ
The Sixth coal congress of TURKEY

İNCE TANELİ KÖMÜRLERİ» SEÇİMLİ PİRİT FLOKÜLASYONU

SELECTIVE FLOCCULATION OF PYRITE FROM FINE COAL

Hüseyin KOCA*

Colin POOLE**

Sabiha KOCA***

ÖZET

Seçimli flokülasyon testleri ocaktan alınmış -0,045 mm boyutundaki kömür numuneleri üzerinde uygulanmıştır. Seçimli flokülasyonun uygulanabilirliği kullanılan flokülantın sistemdeki minerallerden birine seçimli olarak adsorplanabilmesine bağlıdır. Bu çalışmada Polietilen Glikol'un yapısına ksantatların eklenmesi ile laboratuvarda Üretilen Polietilen Glikol Ksantat (PEGX) flokülant olarak kullanılmıştır. Molar ağırlıkları 2000 ile 20000 arasında değişen flokülantların pirit yüzeyine seçimli olarak adsorplandıkları görülmüş ve önemli oranlarda (%78.6) piritik sülfür indirimi elde edilmiştir.

ABSTRACT

Selective flocculation tests were conducted on a natural coal sample having a particle size of -0,045 mm. The applicability of selective flocculation depends upon the adsorption of flocculant on one mineral but not all in the system. In this work Xanthated Polyethylene Glycol (PEGX) which was produced in the laboratory by incorporating xanthate into the structure of Polyethylene Glycol was used as flocculant. Flocculants of varying molecular weights- between 2000 and 20000 were observed to adsorb selectively on pyrite, producing substantial amounts of pyritic sulphur reduction (up to 78.6 %).

(*) Maden YÜk.MÜh., Açık Ocak Vardiya MÜh., G.L.İ.Seyitüner Böl., rıfjEAHYA

(**) Dr., Öğr.Üyesi, Leeds Uni., Maden ve Mineral MÜh.BÖL., LEEDS İNGİLTERE

(***) Maden YÜk.MÜh., Araş.Gör., A.Ü.MÜh.Mim.Fak.Maden MÜh.Böl., ESKİŞEHİR

1. GENEL BİLGİLER

Sülfürün kömür ile birlikte yanması sırasında açığa çıkan sülfür dioksit gazı çevre sağlığı açısından zararlıdır. Bu yüzden kömürlerden sülfür yüzdelerinin düşürülmesi önemlidir. Bugün kullanılmakta olan yöntemler ile kömür içindeki sülfür miktarları ya yanmadan sonra çıkan gazlardan kükürt gazının uzaklaştırılması (Flue Gas Desulphurisation) ile ya da yanmadan önceki fiziksel ve kimyasal yöntemler ile düşürülebilmektedir (1). Kömürün sıvılaştırılması ya da gazlaştırılması ile suni yakıt elde edilmesi de henüz geniş araştırmalar gerektirdiğinden kükürt uzaklaştırılması için bugün kısa vadede bir çözüm olmaktan çıkmaktadır. Akışkan gazlardan kükürt uzaklaştırılması (FGD) bugün yaygın olarak termik santrallerde yüksek maliyet ve uygulama zorluklarına rağmen etkili olarak uygulanabilen tek yöntemdir (2).

Yanmadan Önce kükürdün fiziksel veya kimyasal yöntemler ile uzaklaştırılması ise kömürlerin ince boyutlara kadar öğütülmesini gerektirdiğinden proses kayıplarına neden olmaktadır. Kömürün yapısında bulunan organik sülfürün uzaklaştırılmasında etkili olabilecek kimyasal yöntemlerde halen pratik olarak uygulama safhasına geçirilebilmiş değillerdir (2). Dolayısı ile piritik sülfürün fiziksel yöntemler ile yanmadan önce uzaklaştırılması, gerekli görülürse yanmadan sonra da akışkan gazlardan kükürtdioksit gazının uzaklaştırılması en son yapılan çalışmalarda önerilmiştir (3). Uygulanabilecek fiziksel yöntemin seçimi ise pirit taneciklerinin kömürden serbestleşme boyutlarına bağlıdır. Bazan bu boyut mikronlarla ölçülebilen büyüklüklere kadar inebilmektedir. Bu gibi durumlarda uygulanabilen flotasyon yöntemi bile başarı ile uygulanamamakta, kayıpları çok miktarda arttırmaktadır (4,5). Son yıllarda özellikle demir ve fosfat cevherlerinin zenginleştirilmesi işlemlerinde geniş uygulama alanları bulan "Seçimli Flokülasyon", uygun koşullarda ince boyutlu kömürlerden piritik sülfürün uzaklaştırılmasında da kullanılabileceği düşünülmüş ve bu çalışmada ocaktan alınan -0.045 mm boyutlu yüksek oranda piritik sülfür içeren kömür numunesi üzerinde denenmiştir.

Seçimli flokülasyonun özellikleri literatürde geniş olarak verilmiştir (3,6). Flotasyon mekanizması ile yakın benzerlik gösteren seçimli flokülasyon da, üzerinde uzun yıllar geniş araştırmalar yapılmış olan flotasyon tecrübelerini de kullanarak kısa zamanda büyük aşamalar kaydedilmiştir. Bu araştırmalar sonucunda şu anda biri Amerika'da demir cevheri, diğeri Kanada'da fosfat cevheri kazanılmasında iki cevher hazırlama tesisinde seçimli flokülasyon ticari olarak başarı ile uygulanmaktadır (7). Sülfürlü minerallerin flotasyonudage geniş araştırmalara maruz kalmıştır. Bu araştırmaların ışığı altında piritin ksantat içeren bir flokulant ile çöktürülmesi ve kömürün süspansiyonda bırakılması ya da piritin yine ksantat içeren bir dağıtıcı (dispersant) ile dağıtılması ve kömürün bir flokulant ile çöktürülmesi teorik olarak mümkündür. Burada sözü edilen ikinci olasılık, yani bir ksantatlı dağıtıcı ile piritin süspansiyonda dağıtılması ve bir flokulant ile kömürün çöktürülmesi 1980'li yıllarda denenmiş ve sonuçları literatürde verilmiştir (8, 9). Buna göre ksantat içeren Poliacrilik Asitjpiritin süspansiyonda dağıtılması işleminde kullanılmış ve Polyacrylamid flokulant ile de kömür çöktürülmüştür. Bu çalışmanın sonucunda suni olarak 1:1 oranında karıştırılan pirit ve kömür tanecikleri arasında bir ayırma işlevi elde edilmişse de, son üründe piritik sülfürün sadece % 7 ve % 17 oranlarında azaitilabildiği görülmüştür. Bunun başlıca sebebi piritin yüksek olan yoğunluğundan dolayı hızla, graviteden dolayı çökelmesindedir. Bu durumda yukarıda sözü edilen birinci olasılık, yani piritin çöktürülerek kömürün süspansiyonda dağıtılması işlemi pratikte daha fazla uygulanabilirlik kazanabilecektir. Bu çalışmada yüksek oranda piritik sülfür içeren bir kömür numunesinde ksantat içeren bir flokulant ile pirit tanecikleri çöktürülmüş, bir dağıtıcı yardımı ile de kömür tanecikleri süspansiyonda bırakılmışlardır. Daha Önce başka bir çalışmada, polietilen glikol polimer, flokulant olarak başarı ile kullanılmış ve zig-zag şeklinde yapıya sahip olan moleküler zinciri ile flokülasyonda köprü yöntemi (Bridging) olarak bilinen metod ile salkımları (flok) oluşturduğu gözlenmiştir (10). Burada bu polimerin yapısına laboratuvarında

ksantatlar eklenerek pirit için özel bir afinitisi olan ksantatlı bir flokulant elde edilmiştir. Üç değişik molar ağırlıkta, 2000, 6000 ve 20000'ı flokulantlar deneylerde kullanılmıştır.

2. DENEYLER

2.1. Kullanılan Malzeme ve Numunelerin Hazırlanması

Kömür numunesi İngiltere Kömür İşletmeleri tarafından tüvenan kömür olarak sağlanmış ve yıkanan kömürler açık havada kurutularak bir çubuklu değirmende -0,6 mm ye Öğütülmüş, hava almayan plastik torbalarda depolanmıştır. Saf kömür taneciklerinin floküle edilebilme kabiliyetlerini âşçmek için 0.6 mm kömürden alınan bir kısım numune de; 1.3 yoğunluğundaki ağır sıvıda yüzdürülmüş, yüzen kısım kurutularak plastik torbalarda depolanmıştır. Bir ticari şirketten sağlanan saf pirit tanecikleri de -0,6 mm ye öğütülerek yine hava almayan torbalarda saklanmışlardır.

Yıkanmış ve- temizlenmiş kömür tanelerinin toplam ve piritik sülfür analizleri British Standartlarına uygun olarak yapılmış ve değerler Çizelge 1'de verilmiştir.

Kömür ve saf pirit numuneleri deneylerden hemen Önce Teema değirmeninde % 5 + 0,045 mm ye Öğütülerek oksidasyona uğramaları engellenmiştir.

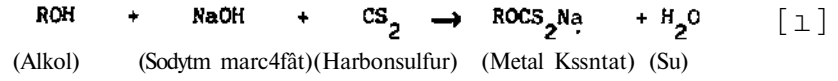
Çizelge 1. Kömür Numunelerinin Sülfür Analizleri

<u>Numune</u>	<u>Toplam Sülfür (%)</u>	<u>Piritik Sülfür (%)</u>
Yıkanmış Kömür	5.90	5.3fl
TuhluMü HNMü	JLJIX "	0.97

Kullanılan dağıtıcılar (dispersantlar) laboratuvarında kullanılan saf-
lıkta olup. Sodyum Polistren Sülfanat (Versa TL-500), Dispex A 40 ve
Dispex N 40 (Sodyum Poliacrilic) dir.

2.2. Polietilen Glikol Ksantat in (PEGX) Hazırlanması

Daha önce Attia ve Ferstenau tarafından sülfürlü minerallerin dağı-
tilması için üretilen "Ksantatlı Poliacrilic Asit" retiminde kullanılan
yöntem burada da kullanılmıştır (B). Yöntem ksantatların elde edilmesin-
de kullanılan genel reaksiyonun kullanılan malzemelere uygun bir uygula-
masıdır. Bu ^enel reaksiyon aşağıda verilmiştir fil).



Reaksiyon dönen bir tekerleđin üzerine monte edilmiř řiřelerin ie-
risinde, sıcaklığı sabit tutan bir su banyosunda meydana gelmiştir. Re-
aksiyonun önemli deđiřkenleri; polimer/karbon sülfür/su oranları reaksi-
yon zamanı, reaksiyon ısısı ve karışma hızı standartlaştırılmış ve **i-
zelge 2¹ de verilen şartlar uygulanmıştır.**

Çizelge 2. Reaksiyon şartları

Saf su	100 cm ³
Polietilen Glikol	1 fi
Sodyum Hidxtait Tabletleri	10.8 g
Karbon sülfür	24 cm ³
Reaksiyon ısısı	40°C
Reaksiyon zamanı	2,5 saat
Karışma hızı	40 devir/dak.

Reaksiyon sonucu elde edilen kırmızı renkli solüsyon Ksantatlı Polietilen Glikol (PEGX) olarak adlandırılmış ve güneş ışığından uzakta ve oda sıcaklığında bir hafta süre ile depolanmıştır. Daha uzun süreli bekletildiğinde CS bileşimin yapısından çözülerek PEGX'in bozulduğu gözlenmiştir.

Infrared spektra yöntemi ile, elde edilen PEGX'in yapısında ksantatların olduğu gösterilmiştir. Ksantat gruplarının 813 ile 1200 *cm* arasındaki bölgede adsorpsiyon bandları gösterdiği bilinmektedir (11,12). Her uç molekuler ağırlıktaki PEGX flokulantlarında da aynı bölgelerde karakteristik adsorpsiyon bandları bulunmuştur (3).

2.3. Seçimli Flokulasyon Deneyleri

İki ayrı tür deney yapıldı. Önce saf kömür ve saf pirit taneciklerini içeren pulplarda optimum ayırma şartlarını elde etmek için flokulasyon deneyleri yapıldı. Daha sonra da ilk denemelerden elde edilen şartlarda ocaktan alınıp hazırlanan numune üzerinde seçimli flokulasyon deneylerine geçildi.

Seçimli flokulasyon deneyleri 2 litrelik *ayırma hunilerinde* musluk suyu kullanılarak yapıldı. Önce istenilen miktarda dağıtıcı (dispersant) içeren 1 litre su ayırma hunisine kondu ve ayarlanabilir bir mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. Daha önceden tartılıp hazırlanmış kuru numuneler pulpe dökülerek karıştırıcı hızı 1200 devir/dak ayarlandı. Belirli bir kondusyon zamanından sonra pulpun pH'si 0.1 M Hidroklorik asit veya 0.1 M Sodyum hidroksit ile ayarlandı ve ardından PEG flokulant sisteme eklendi. Sistemin pH'si tekrar ölçüldü gerekli ise tekrar ayarlandı ve karıştırma hızı 350 devir/dak'ya düşürüldü. Bu şartlarda flokulasyonun salkımlaşmaların oluşmasından sonra karıştırma işlemi durdurularak flokların çöktürülmesi için 5 dakika çökelme süresi verildi, ayırma hunisinin dibine çöken floklar huninin alt kısmından musluk aracılığı ile alındı, geri kalan süspansiyondan da kömür tanecikleri fiiltrasyon

ile elde edildi. Her iki fraksiyon kurutulduktan sonra tartıldı, toplam ve piritik sulfur analizleri yapıldı.

Aynı yöntem saf kömür ve pirit taneciklerini içeren süspansiyonların flokülasyonunda da kullanıldı. Çöktürme işleminden sonra oluşan floklar kurutularak, çökelen malzeme yüzdesini bulmak için tartıldı.

2.4. Minerallerin Yüzey Potansiyellerinin (Zeta Potansiyelleri) Ölçülmesi

Flokülasyon ve flokulant adsorpsiyon mekanizmalarının çözülebilmelerini sağlamak amacı ile pirit ve kömür taneciklerinin zeta potansiyelleri ölçüldü ve sonuçlar Şekil 1 ve 2'de verildi.

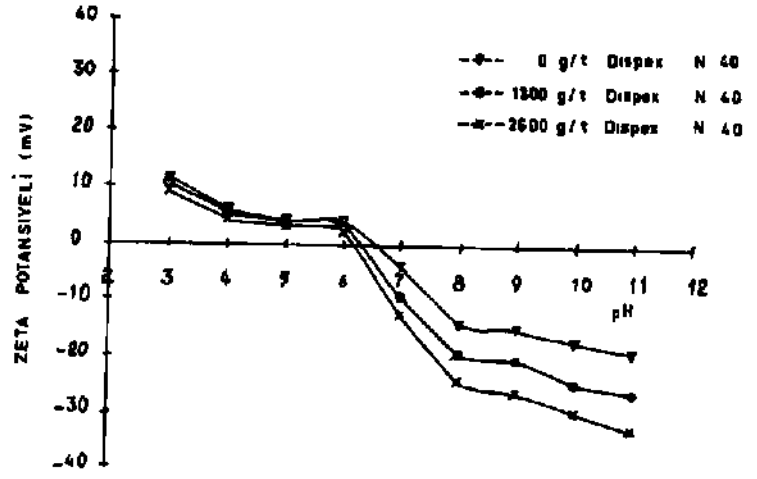
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Deneylerin tamamı ikişer kere tekrarlandı ve ortalama değerleri alındı. Sülfür analizleri de her deneyin fraksiyonları üzerinde ikişer kez yapılarak ortalama değeri alındı. Sonuçlar ise grafikler halinde verildi. Grafiklerde, sadece temiz kömürün içinde bulunduğu süspansiyon fraksiyonunda yapılan analiz sonuçları; toplam ve piritik sulfur ile aynı fraksiyondaki verim ve piritik sulfurdeki azalma yüzdeleri gösterilmiştir.

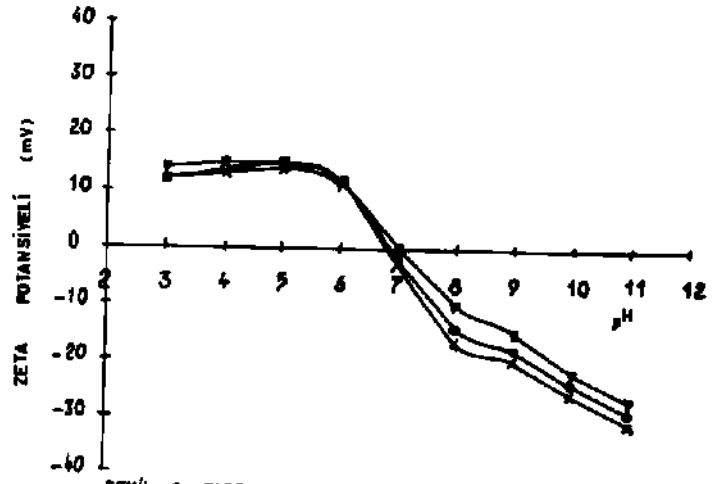
Optimum şartların belirlenmesinde etkili olan değişkenler teker teker deneyerek piritin seçimli flokülasyonu için en uygun şartlar tesbit edildi.

3.1. Pirit ve Kömürün Flokule Edilebilme Özellikleri

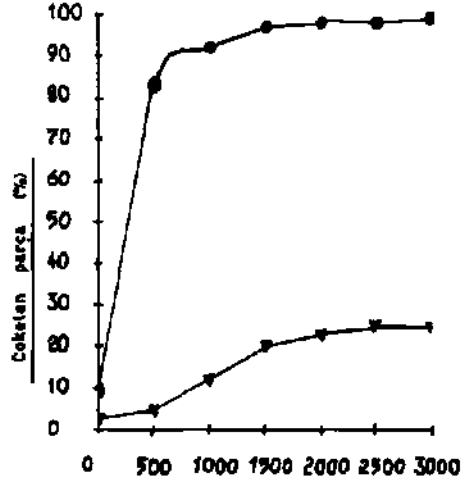
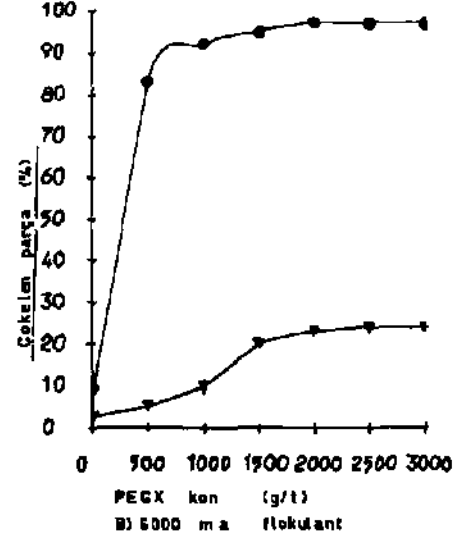
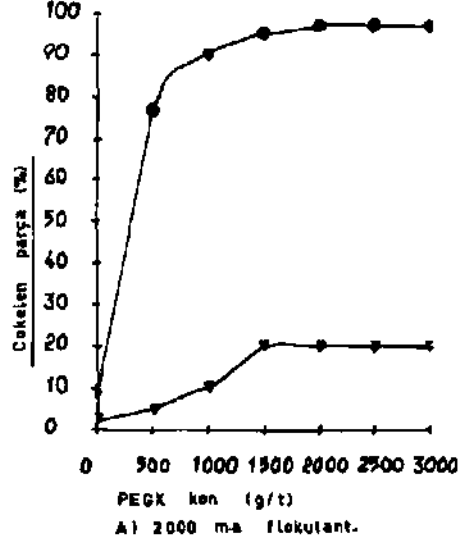
Pirit ve kömürün ayrılabilmesindeki optimum şartların belirlenmesi için önce pirit ve kömürlerin flokule edilebilme kabiliyetleri ayrı ayrı denendi. Buradan elde edilen sonuçlar Şekil 3'te gösterilmiştir. Her üç molar ağırlıktaki flokulant için yapılan deneylerde şu şartlar uygulanmıştır. Katı oranı % 2 W/v, ilk kondüsyon zamanı 10 dak. flokulant



ŞEKİL 1 Dispex N 40 ve pH in fonksiyonu olarak komurun zeta potansiyeli.



ŞEKİL 2 DISPEX N 40 ve pH in fonksiyonu olarak perlin zeta potansiyeli.



●--- PIRIT
 ▽--- KOMUR

PECK kon tgJO
 C) 20000 m.a. flokulant

ŞEKİL 3 Pirit «a komur tanacıklınnın flokul« otabilma yattnaklan

kondusyon zamanı 5 dak. ve pH 8. Şeklide görüldüğü gibi laboratuvarında geliştirilen PEGX flokulant, piriti flokule etmekte, kömür ile flokulant arasında önemli bir adsorpsiyon olayı görülmektedir. Sistemi flokulant ilavesi yapılmadan kömürün % 2,5 *u, piritin de % 9'u graviteden dolayı çökelmektedir. Flokulant ilavesi ile pirit süspansiyonunun tam flokülasyonu sağlanırken bu oran kömürde % 20-25 arasında kalmaktadır.

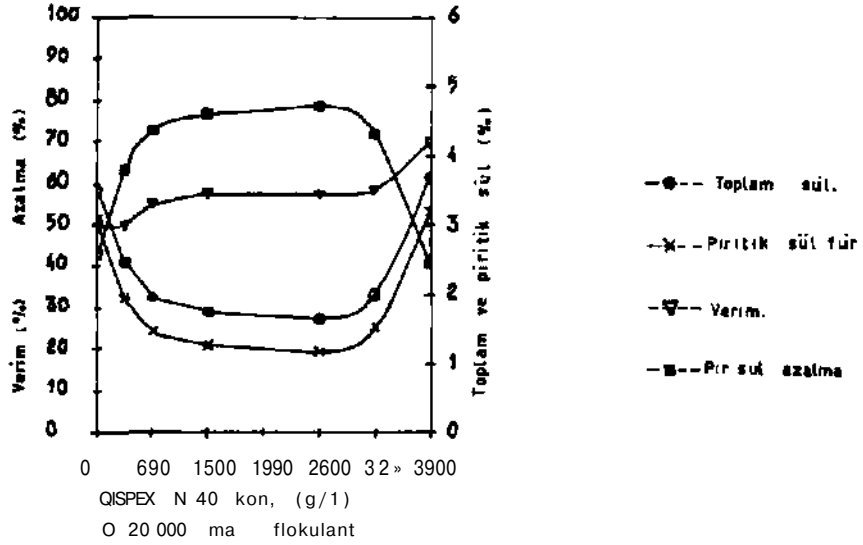
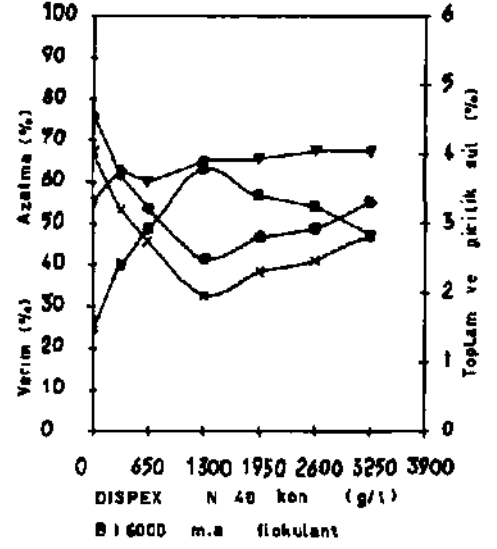
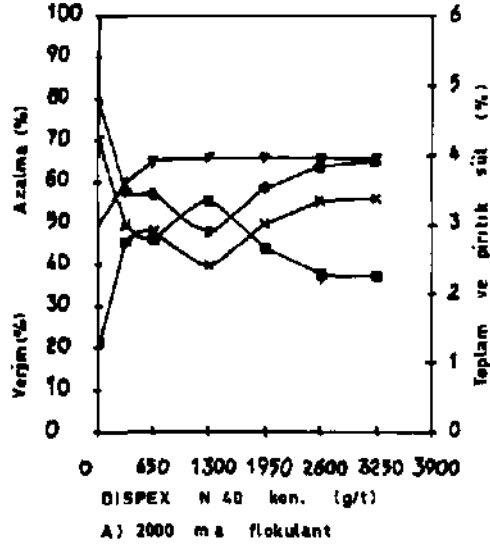
Yapılan zeta potansiyel ölçümlerinde de piritin zpc noktası pH 7, kömürün ise yaklaşık pH 6,5 olduğu ve her ikisinin'de asidik ortamda pozitif, bazik ortamda negatif yüklendikleri saptanmıştır (Şekil 1 - 2) .

Zet potansiyel ölçümleri ve yapılan flokülasyon deneylerinden çıkarılabileceği gibi aşağıda sıralanan nedenler ile piritin kömürden seçimli flokülasyonu mümkün görülmüştür.

- a- Flokulant yokluğunda kömür tanecikleri daha stabl bir süspansiyon oluşturmaktadır.
- b- Her iki mineralin de zpc noktaları birbirine yakın ve aynı ortamlarda benzer elektrik yükü ile yüklendiklerinden aralarında bir hetero-koagülasyon (birbirine yapışma) olasılığı'azalmaktadır (13).
- c- Pirit floklarının çökmesi yoğunluklarının fazlalığından dolayı daha çabuk olmaktadır.
- d- Kullanılan Polietilen glikol ksantat flokulant pirit ile floklar oluşturulurken, kömür ile herhangi bir adsorpsiyon göstermemektedir.

3.2. Kullanılan Dağıtıcının (dispersant) Tip ve Miktarının Tesbiti

Yukarıdaki deneyde bulunan optimum şartlarda ocaktan alınan doğal numune üzerinde yapılan ilk denemelerde bir ayırma işlemine rastlanmadı. Dispersant kullanılmadan ve 2500 g/ton flokulant konsantrasyonu ile yapılan deneylerde minerallerin hetero-koagülasyonu gözlemlendi. Literatürde hetero-koagülasyonun olmaması için sistemdeki parçacıkların benzer yükü taşımaları ve bu yüklerin mutlak değerlerinin de en az



ŞEKİL. 4 DISPEX H 40 Uonsantrasyonunun floku (afyon uzarina atkisi,

+/- 15 mV olması gerektiği belirtilmiştir (13,14). Halbuki burada sözü edilen şartlarda kömürün yükü - 13 mV, piritinki ise - 10 mV tur. Bu yüzden sistemde dispersantlar kullanılması zorunlu olarak düşünülmüştür. Bu araştırmada uç ayrı dispersant. Sodyum Polistren Sulfanat (Versa TL-500), Dispex A 40 ve Dispex N 40 (Sodyum Poliacrilic) kullanılmıştır. Bunların içerisinde Dispex N 40 'in en uygun olduğu görülmüş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4' te gösterilmiştir.

Deneyde katı oranı % 2, ilk kondüsyon zamanı 10 dak, ikinci kondüsyon zamanı 5 dak, pH 8 ve flokulant konsantrasyonu ise 2000 molar ağırlıktaki PEGX için 2000 g/ton, 6000 ve 20000 m.a. PEGX için de 2500 g/ton olarak alınmış, dispersant konsantrasyonu 0 ile 3900 g/ton arasında de"ğiştirilmiştir.

Şekilden görüldüğü gibi dispersantın kullanılmasından sonra piritik sülfür azalma yüzdesinde önemli artışlar görülmektedir. Flokulantın molar ağırlığı arttıkça piritik sülfürdeki azalma yüzdesi ve optimum dispersant konsantrasyonu artmaktadır.

Dispex N 40^Tın kullanılmasından sonra ayırma işleminin gelişme göstermesinin sebebi, dispersantın minerallerin yüzeyinde yapmış olduğu etkilerin incelenmesi ile anlaşılır. Dispex N 40 taki akrilik iyonu minerallerin yüzeylerine adsorb olarak onların yüzey yüklerini arttırdığı Şekil 1 ve 2'de görülmektedir. Bu artış ile hetero-koagülasyon olayında da önemli bir azalma olduğu görülmüştür. Kömürün yüzeyindeki yük artışı ise piritten çok daha fazladır ve bu da kömür taneciklerinin koagülasyon ve flokülasyon özelliklerini azaltmaktadır. Pirit yüzeyindeki yük artışı ise flokülasyonu engelleyebilecek büyüklükte değildir. Bundan başka flokulantın mineral yüzeyine adsorb olmasından sonra flokların oluşmasını sağlayan asıl kuvvet flokulantın köprü (bridging) oluşturma gücüdür (3). Koağulatta ise asıl güç parçacıklar arasındaki Wan-dor Waals kuvvetlendir ve yüzey yüklerinin belirli bir değeri aşmasından sonra kırılabilir. Flokülasyonda da, literatürde her mineral

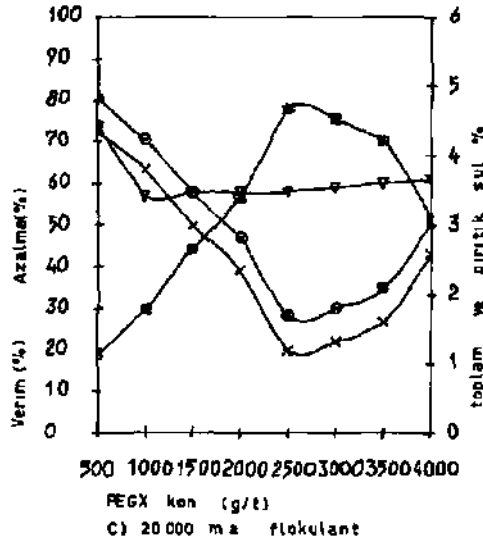
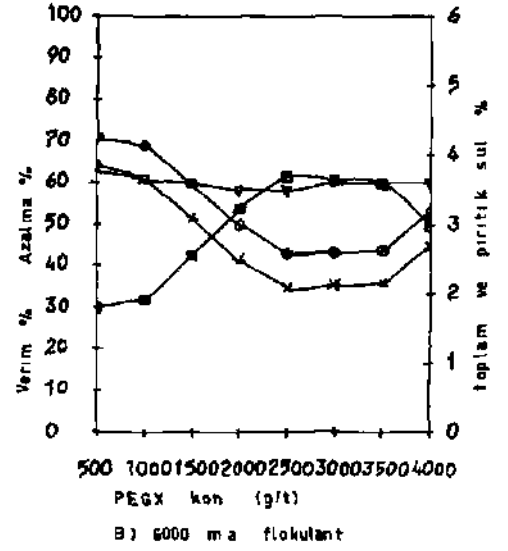
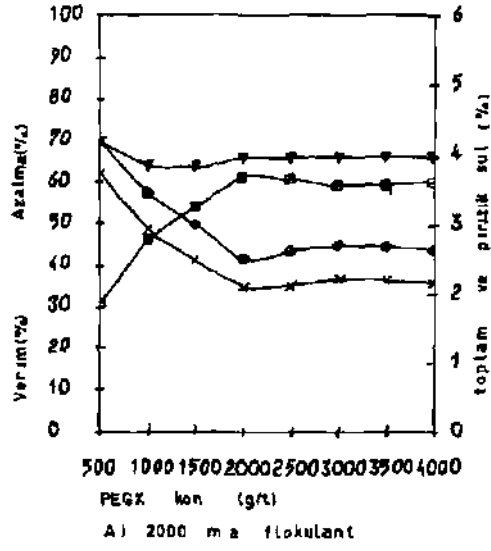
flokulant arasında bir kritik zeta potansiyel değerinden söz edilmektedir (5). Burada da böyle bir kritik zeta potansiyeli görülmektedir (Şekil 2 ve 4). Bunlar 2000 ve 6000 m.a. PEGX için -17 mV, 20000 m.a. PEGX için - 20 mV tur.

3.3. Flokulantın Molar Alırlığı ve Konsantrasyonu

Deney şartları yukarıda açıklananlar ile aynıdır ancak dispersant konsantrasyonu 2000 ve 6000 m.a. PEGX için 1300 g/ton, 20000 m.a. PEGX için 2600 g/ton alınıp flokulant miktarı 500 ile 4000 g/ton arasında değiştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 5'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi piritik sülfür azalma yüzdesinde her uç molar ağırlıktaki flokulant için belirli bir noktaya kadar yükselme görülmüş daha sonra ise bu artış durarak ağır molar ağırlıktaki PEGX için düşüşler kaydedilmiştir. Verim ise 2000 m.a.'taki PEGX için sabit kalırken ağır PEGX'ler için ise hafifçe artmıştır. Bu artışın sebebi flokule olmayan pirit tanecikleridir. Pirit taneciklerinin farklı molar ağırlıktaki flokulantlara karşı olan farklı davranışlarının sebebi, yüzeyin tamamen polimer ile kaplanması (total coverage) ile açıklanabilir. Eğer parçalar tamamen polimer tarafından kaplanmış ise diğer bir polimer incirinin köprü oluşturabilmek için aynı minerale adsorpsiyonu mümkün olmamakta dolayısı ile tecrit olan tanecik süspansiyonda stabl halde kalmaktadır (15). Yüzeyin tamamen kaplanarak taneciklerin tekrar stabl hale gelmeleri, çalışılan flokulant konsantrasyonlarında 2000 m.a. PEGX için oluşmadı ancak 6000 ve 20000 m.a. PEGX'ler için olduğu açıkça görülmektedir (Şekil 5).

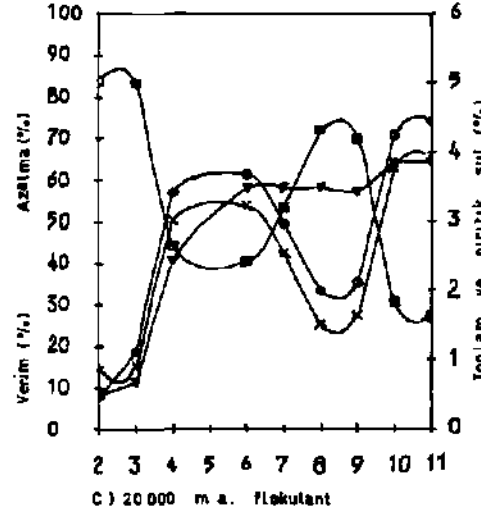
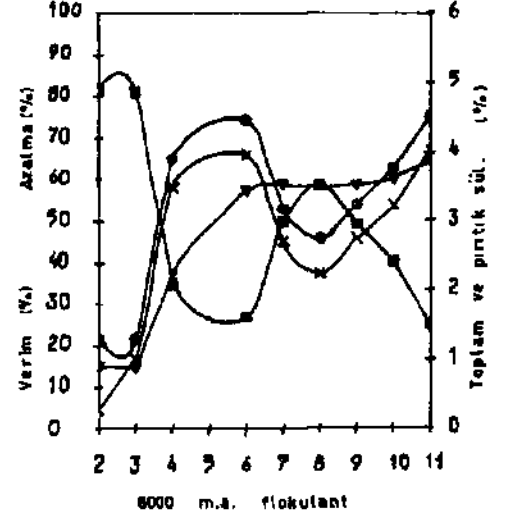
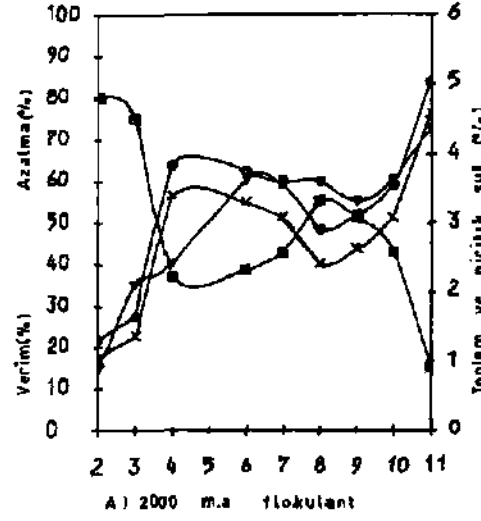
3.4. Pülp pH'ı

Yukarıda verilen şartlar sabit tutularak pülpün pH'ı 2 ile 11 arasında değiştirildi. Flokulant konsantrasyonu ise 2000 m.a. PEGX için 2000 g/ton, 6000 ve 20000 m.a. PEGX'ler için de 2500 g/ton olarak alındı. Sonuçlar Şekil 6'da verildi. Görüldüğü gibi düşük pH değerlerinde (2 ve 3) süspansiyondaki minerallerin tamamı flokule edildi. Buradaki



- Toplam sulfür
- x- Piritik sulfür
- ▽- Verim
- Piritik Sul Azalma

ŞEKİL 5 Flokulantın konsantrasyonu ve molar ağırlığının flokulasyona etkisi



- Toplam sülfür
- ×-- Piritik sülfür
- Verim.
- Pir. Sül. Azalma.

ŞEKİL - 6 pH in flokulasyona etkisi

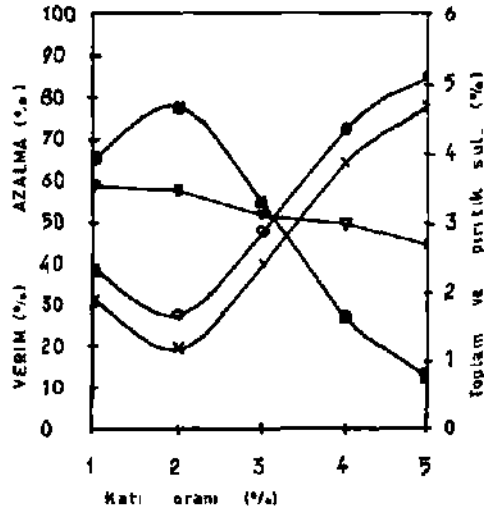
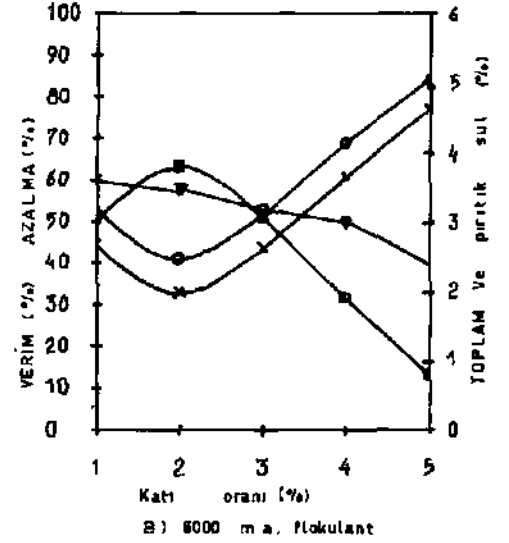
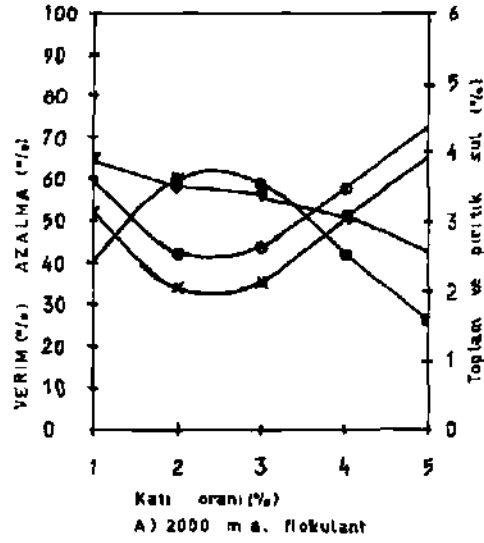
mekanizmanın, pozitif yüklü kömür ve pirit taneciklerinin negatif yüklü ksantatlı Polietilen Glikol ile iyonik bağ olduğu ve bundan dolayı oluşan floklar ile çökelmenin elde edildiği açıktır. pH 4'ten sonra ise kömürün pozitif yükünün azalması ile kömür ve PEGX arasındaki iyonik bağın şiddeti giderek azalmış ve ayırma işlevi görülmeye başlanmıştır. pH 8'de ise en iyi ayırmanın olduğu nokta elde edilmiştir. Burada pirit ile PEGX arasındaki adsorpsiyon mekanizması normal bir sülfürlü mineral-ksantat ilişkisidir. pH'nın daha da artması ile süspansiyondaki flokulasyon olayı iyici azaldığı görülmektedir. Yukarıdaki açıklamadan görüleceği gibi sistemde en az iki ayrı adsorpsiyon mekanizmasının olduğu açıktır. İlki yukarıda kısaca sözedilen iyonik bağ adsorpsiyonu, ikincisi ise pirit-ksantat adsorpsiyonudur. Literatürde ksantatların piritler ile olan adsorpsiyonları kısaca şöyle açıklanmıştır: Pirit yüzeyinde var olan oksijen ile iki ksantat iyonu okside olarak diksantatların oluşmasıdır (16,17). Yine aynı araştırmacılar pH 9'un üzerinde bu sistemlerde diksantatların oluşamayacağını kanıtlamışlardır. Bu da sistemin yüksek pH değerlerindeki floküle olamama kabiliyetlerini açıklamaktadır.

3.5. Katı Oranı

Pülpün katı oranı % 1 ile % 5 W/V arasında değiştirildi ve sonuçlar Şekil 7'de gösterildi. Her üç PEGX flokulant için % 2 W/V'luk katı oranı optimum olarak bulundu.

Seçimli flokulasyonun temel özellikleri açıklanırken; çalışılan bir sistem için katı oranının bir alt ve üst limitinin olduğu literatürde verilmiştir. Bu limitin üzerine çıkıldığında floküle edilmek istenmeyen minerallerin de çökelen mineraller ile aşağıya taşındığı, limitin altında kalındığında ise buna zıt olarak kayıplara sebep olduğu ya da daha fazla flokulant konsantrasyonuna gerek duyduğu deneysel olarak çoğu defalar kanıtlanmıştır (3,6).

Burada elde edilen sonuçlar da bu kuralı onaylar niteliktedir. Şekilde görüldüğü gibi düşük katı oranlarında verim yüzdesi yüksek, piritik



- -- Toplam sulfur
- × -- Piritik sulfur
- ▼ -- Verim.
- -- Pir Sul Azalma.

C) 20000 m.a. flokulant.

ŞEKİL 7 Kati oranının flokulasyona etkisi

sülfür azalma yüzdesi düşüktür buda süspansiyonda bir* miktar piritin bırakıldığını göstermektedir. Buna karşın yüksek katı oranlarında da flokule edilen malzeme miktarı artarken, piritik sülfür yüzdesi düşmektedir. Flokule olan malzemenin artmasının sebebinin polimerin zincir şeklinde oluşturduğu salkımların arasına sıkışıp kalan ve kaçamayan kömür tane-ciklerinin oluşturduğu açıktır. Bu olaya seçimli flokulasyonda "Entrapment" denir. Piritik sülfür azalma yüzdesinin düşmesinin sebebi de ortamda bulunan çok sayıda malzemedan dolayı oluşan tesadüfi flokulasyon yani "Random Flocculation" dır.

Buradaki şekilde polimerin molar ağırlığının flokülasyona olan etkileride açıkça görülmektedir. Kömür fraksiyonunda elde edilen malzeme verimi molar ağırlık arttıkça düşmektedir. Yani polimerin moleküler zinciri uzadıkça floküle etme kabiliyeti arttığı gibi daha fazla entrapment olayından dolayı daha fazla istenmeyen malzemeyi de aşağıya çekmektedir.

3.6. Kondüsyon Zamanları

Süspansiyon içindeki minerallerin etkili bir biçimde dağıtılabilmeleri için yeteri kadar uzun bur süre yüksek şiddetle karıştırılmaları gerekmektedir. Bu süre içinde süspansiyona eklenen dispersant ile mineral yüzeyleri arasında bir takım reaksiyonların oluştuğu da bilinmektedir. Bu sürenin iyi belirlenmesi gerektiği çeşitli araştırmacılar tarafından belirtilmiştir (18). İlk kondüsyon zamanı 2 ile 16 dakika arasında değiştirilmiş ve ilk 6 dakikadan sonra elde edilen sonuçların sabit kaldığı tesbit edilmiştir.

Sisteme flokulantm eklenmesinden sonra da karıştırma şiddeti düşürülerek, flokların oluşabileceği kadar uzun bir süre ikinci bir kondüsyon zamanı verilmiştir. Bu sürede 1 ve 7 dakika arasında değiştirilmiştir. Burada da ilk 3 dakikadan sonra elde edilen sonuçlarda önemli bir değişiklik görülmemiştir. Kısa kondüsyon zamanlarında flokulantm süspansiyonda eşit şekilde dağılması sağlanamadığından yeteri büyüklükte floklar oluşamadığı için elde edilen piritik sülfür azalma yüzdesi çok düşük seviyede kalmıştır.

A. FLOKULASYON MEKANİZMASI

Diksantat moleküllerinin pirit yüzeyinde oluşması ile yukarıda açıklanan flokulantın adsorpsiyonu mekanizması flokulasyon mekanizmasının da temelini oluşturmaktadır. Uzun moleküler zincirlerden oluşan Polietilen Glikol Ksantat polimerin zincirlerine çok sayıda pirit taneciği adsorplanarak floklar oluşturmakta bu da flokulasyonda "Bridging" yani "Köprü" mekanizması olarak bilinmektedir. Birden fazla moleküler zincirler aracılığı ile çok sayıda pirit taneciğinden oluşan salkım şeklindeki köprüler "flokları" oluşturmakta ve bu salkımlarda gravitenin etkisi ile hızla çökerek flokulasyon mekanizmasını tamamlamaktadır.

5. SONUÇ

Yukarıda açıklanan veriler ışığında piritin seçimli flokülasyonu ile kömür içerisindeki sülfür yüzdesinin önemli oranda düşürüldüğü açıkça görülmektedir. Yapısına ksantatların eklenmesi ile elde edilen PEGX flokulant uygun koşullarda kömürden sülfür azaltılması için iyi bir flokulant özelliği göstermektedir. % 78.6 lık bir piritik sülfür azalma oranı küçümsenmeyecek bir büyüklüktür. Ancak sistemin en büyük handikapı verimin düşük yüzdelerde seyretmesidir (% 57.6). Çok ince boyutlarda uygulanan ve çoğu zaman gözden tamamen artık olarak çıkarılmış malzemeler üzerinde uygulama olanağı bulabilen bu yöntem; daha çok yeni ve kömür numuneleri üzerinde de bir kaç yıldır uygulanabilir olması, ileride daha da geniş araştırmalar ile ülkemizin de sorunu olan temiz yakıt elde edilmesinde ve kayıpların azalmasında bir katkısının olabileceği bir hakikattir.

TEŞEKKÜR

Bu projenin gerçekleşmesinde büyük katkıları olan Leeds Üniversitesi Maden ve Mineral müh.Böl.Bask.Prof.P.A.YOUNG'a, İngiliz Kömür İşl.Bretby Kömür Hazırlama Tesisi, Teknolojik Gelişmeler Şube Müdürü Dr.J.ABBOT'a ve projeye finansal destek sağlayan TKİ Kurumu Genel Müdürlüğü'ne teşekkür edilir.

KAYNAKLAR:

1. RAWSON, N.A., 1986, Desulphurisation of Coal by Microwave Energy, Ph.D.Thesis, The University of Leeds, England.
2. MORRISON,, G.F., 1982, Control of Sulphur Oxides from Coal Combustion, IEA Coal Research, No: 1 CT 15 / TR 21 London.
3. KOCA,H., 1987, The Separation of Pyrite from Fine Coal by Selective Flocculation, M.Phil Thesis, The University of Leeds, England.
4. BURDON,R.G., BOOTH,R.W., 1976 Factors Influencing the Selection of* Process for Beneficiation of Fine Coal, VII Int. Coal Prep.Congress. Australia.
5. FRIEND, J.P.and KITCHENER, J. A., 1973, Some Physico-Chemical Aspects of the Separation of Finely-Divided Minerals by Selective Flocculation, Chemical Engineering Science, Vol.28, pp 1071-1080.
6. YARAR,B., and KITCHENER,J.A., 1970, Selective Flocculation of Minerals,, 1.Basic Principles, 2. Experimental Investigations of Quarts, Calcite and Galena, Trans.Inst.Min.Metall., Vol.179, pp C23-C33.
7. LOWE.N.R.S., and LITTLEFAIR.M.J., 1986, On the Selective Flocculation of Coal, Using Polystyrene Latex, Journall of Inter.Min*Process V-17.
8. ATTIA.Y.A., and FUERSTENAU.D.W., 1982,Feasibility of Cleaning High Sulphur Coal Fines by Selective Flocculation, Int.Min.Process Cong., Toronto, Canada.
9. ATTIA.Y.A., Separation of Ultrafine Pyrite from Coal by Selective Dispersion and Flocculation, Preprints of Papers - American Chem.Soc. Division Fuel Chem, Vol. 30, pp 19-23.
10. EISENLAUER,I, KILLMANN,E., and KORN, M., 1980, Stability of Colloidal Silica (Aerosil) Hydrolysis, Journall of Colloid and Interface Science, Vol. 74, pp 120-135.
11. RAO.S.R., 1971, Xanthates and Related Compounds, Marcel Dekker Inc., NewYork.
12. COLTHUP.N.B., LAWRENCE,H.D. and WIRERLY.S.E., 1975, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press Inc., London.
13. SOMASUNDARAN,P., 1980, Principles of Flocculation, dispersion and Selective Flocculation, in Fine Particles Processing, ed. Somasundaran P., Vol. 2, Chapter 48, AIME, pp 947-976.
14. YARAR,B., 1979, Selective Flocculation as a Mineral Beneficiation Process, The Second World Filtration Congress, pp 317-331.
15. LAMER,V.K., and HEALY.T.W., 1965, Flocculation of Mineral Dispersions by Polymers, Proc. VII,, Int.Min.Process Congress, NY, Gordon and Breach, pp 359-367.
16. FUERSTENAU.M.C, KUHN.M.C, and ELGILLANI ,D.A., 1968, The Role of Dixanthogen in Xanthate Flotation of Pyrite, Trans. AIME, Vol.241, pp 148-156
17. MAJIMA,H., and TAKEDA.M., 1968, Electrochemical Studies of the Xanthate-Dixanthogen System on Pyrite, Trans. AIME, Vol.241,pp 431-436.
18. BAGSTER.D.F. and McILVENNY,J.D., 1985, Studies in the Selective Flocculation of Hematite from Gangue Using High Molecular Weight. Polymers : Part 2: Physical Factors, Int.Journall of Min.Process, Vol.14, pp 21-32.