

ZONGULDAK LAWARI İNCE KÖMÜRLERİNİN SELEKTİF FLOKÜLASYON İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

CONCENTRATION OF FINE COALS FROM ZONGULDAK COAL WASHERY BY SELECTIVE FLOCCULATION

Hüseyin KOCA, *Anadolu Üniversitesi, BMYO, Maden Bölümü, Eskişehir*

ÖZET

Zonguldak Merkez Lavvanndan alınan -0.5 mm boyutundaki ince kömürlerin değerlendirilmesine yönelik olarak yapılan bir araştırmanın, bir bölümünü oluşturan bu çalışmada -0.045 mm fraksiyonu ince kömürler selektif flokülasyon ile zenginleştirme çalışmalarına tabi tutulmuştur. Çalışmalarda flokülant olarak laboratuvarında emulsion polimerizasyon yöntemi ile üretilen "Polystyrene Flokülant" kullanılmıştır.

Selektif flokülasyonda etkili olan değişkenler; Flokülant miktarı, dağıtıcı miktarı, katı oranı, pH ve kondüsyon süreleri denenerek en uygun koşullar belirlenmiştir. En uygun koşullarda elde edilen sonuçlara göre; % 61.44 kül oranındaki bir numuneden % 80.36 yanabilir verim ile % 15.12 kül içeriğinde temiz kömür elde edilmiştir.

ABSTRACT

This work contains a part of a research project, conducted to upgrade -0.5 mm fine coals from Zonguldak Coal Washery. In this work, the possibilities of physical cleaning of -0.045 mm coal fraction was evaluated by means of selective flocculation by using synthetic polymeric flocculant, namely "Polystyrene". Polystyrene was produced in the laboratory by emulsion polymerisation.

A number of variables, which were considered important in determining the optimum conditions for selective flocculation, were tested. These were; Polystyrene dosage, dispersant dosage, solids concentration, pulp pH and conditioning times. At optimum conditions a clean coal product, containing 15.12 % was obtained with a combustible recovery of 80.36 % from a head sample, containing 61.44 % ash.

1.GİRİŞ

İnce kömürlerin zenginleştirilmesinde gravite, flotasyon, aglomerasyon ve flokülasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Gravite yöntemlerinin etkili olduğu boyutlar sınırlı olup, ancak flotasyon yada aglomerasyon gibi yöntemler ile 0.045 mm boyutlarına kadar zenginleştirme yapılabilmektedir. Bu boyutun altında flotasyonun uygulanması, şlam kaplama nedeni ile hem verimin düşmesine hem de maliyetlerin artmasına neden olmaktadır (Morrison, 1982). Flokülasyon ise 1 mikrona kadar olan ince tanelerin zenginleştirilmesinde etkili bir yöntemdir. Literatürde, yüksek moleküler ağırlıkta doğal, sentetik yada modifiye flokülantlar kullanılarak, çeşitli kömürlerin hem kül hem de sülfür oranlarında önemli azalmalar saptandığı belirtilmiştir (Yarar, 1979, Somasundaran, 1980; Koca, 1988; Çuhadaroğlu ve Özdağ, 1996).

Zonguldak Merkez Lavvarında yıkanan kömürlerin yaklaşık % 20-25'ini oluşturan -0 5 mm ince boyut grubu, doğrudan termik santralde yakılarak değerlendirilmektedir (Çuhadaroğlu ve Özdağ, 1996). Yüksek kül oranına sahip bu kömürlerin doğrudan termik santralde yakılması, yüksek partikül madde emisyonu nedeni ile çevre sorunlarına neden olması kaçınılmazdır. Aynı zamanda metalurjik öneme sahip bu kömürlerin kül oranlarının düşürülerek, termik santralde sorunsuz yakmanın yanında kullanım alanlarının çoğaltılması ekonomiye olan katkıyı da arttıracaktır.

Zonguldak merkez lavvarından alınan -0.5 mm boyutlu kömürlerin zenginleştirilmesi için başlatılan bir araştırmanın bir kısmını oluşturan bu çalışmada, -0.045 mm kömürler selektif flokülasyon ile zenginleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan flokülant laboratuvarında, emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmıştır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Numune

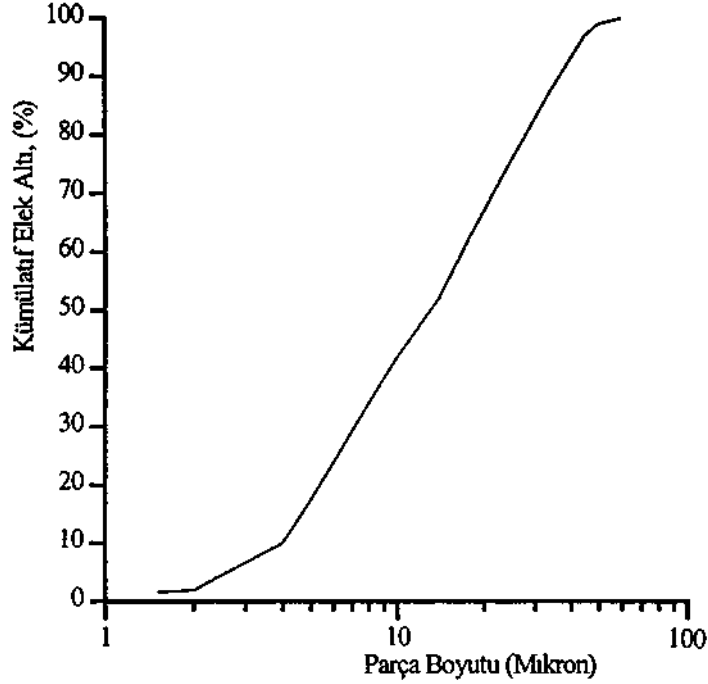
Kömür numuneleri Zonguldak Merkez lavvarından, termik santrale beslenen -0.5 mm boyutlu kömürlerden alınmıştır. Alınan numuneler +0.500; -0 500+0,300 mm; -0.300+0,045 mm; ve -0,045mm olmak üzere dört ayrı fraksiyona ayrılmış, ve her bir fraksiyon ayrı ayrı hava almayan plastik torbalarda biriktirilmiştir. Çizelge 1'de numunenin elek analizleri ve kül değerleri verilmiştir.

Çizelge 1. -0.500 mm kömür numunesinin elek ve kül analizi

Boyut (mm)	Miktar %	Küm.E.A. %	Kül* %
+0.500	14.3	100.0	45.54
-0.500+0.300	28.4	85.7	49.71
-0.300+0.045	37.9	57.3	54.90
-0.045	19.4	19.4	61.44
TOPLAM	100.0		53.36

*Kül analizleri kuru bazda yapılmıştır.

Deneylerde -0.045 mm boyutlu kömürler kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan numunenin parça boyut dağılımı Şekil 1 'de verilmiştir.



Şekil 1. Deneylerde kullanılan numunenin parça boyut dağılımı

2.2 Polystyrene Flokülantın Hazırlanması

Daha önce Lowe ve Littlefair (1986) tarafından Polystyrene flokülant hazırlamak amacı ile kullanılan yöntem burada kullanılmıştır. Polystyren, emulsion polimerizasyon yöntemi ile hazırlanmıştır. Reaksiyon, dönen bir kolun üzerine monte edilmiş şişelerin içerisinde, sıcaklığı sabit tutan bir su banyosunda meydana gelmiştir. Reaksiyonun önemli değişkenleri, polimer/su oranı, sodyum oleat konsantrasyonu, katalizör konsantrasyonu, reaksiyon ısı ve reaksiyon süresi standart bir hale getirilmiş ve aşağıda verilen şartlar uygulanmıştır.

Polystyrene flokülantın reaksiyon şartları

Saf su	150 cm ³
Styrene	60 cm ³
Sodyum oleat	0.5 g
Potasyum persülfat	0.1 g
Reaksiyon ısı	60 °C
Reaksiyon süresi	2 Saat

2.3 Seçimli Flokülasyon Deneyleri

Seçimli flokülasyon 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 önce tartılıp hazırlanmış kuru numuneler ilave edilerek, karıştırıcı hızı 1200 d/d'ya ayarlandı. Belirli bir kondüsyon zamanından sonra pülpün pH'ı 0.1 M HCl veya 0.1 M NaOH ile ayarlandı ve ardından polystyrene flokülant ilave edildi. Sistemin pH'ı tekrar ayarlanarak, karıştırma hızı 350 d/d'ya düşürüldü. Bu şartlarda flokların oluşmasından sonra karıştırma işlemi durdurularak flokların çökmesi beklendi. Ayırma hunisinin dibine çöken floklar, huninin alt kısmından, musluk aracılığı ile alındı Süspansiyonda kalan tanecikler filtrasyon ile kazanılarak, her iki fraksiyon kurutuldu, tartıldı ve kül analizleri yapıldı.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

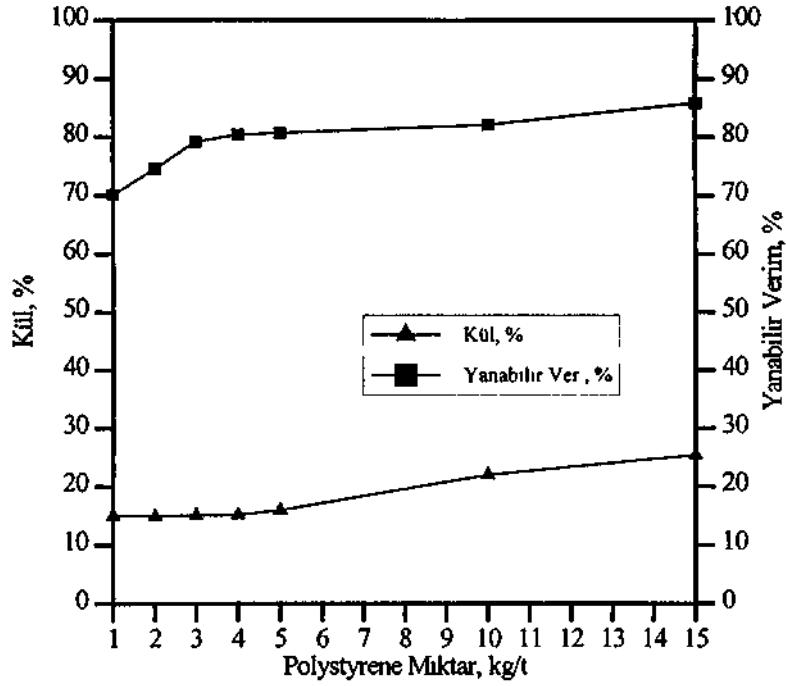
Selektif flokülasyonda etkili olan değişkenler: Flokülant miktarı, dağıtıcı miktarı, katı oranı, pH ve kondüsyon süreleri olarak belirlendi ve bu değişkenler deneyerek seçimli flokülasyon için en uygun şartlar tesbit edildi. Flokülant miktarının yanabilir verim ve kül oranına etkisini belirlemek amacı ile yapılan deneylerde aşağıdaki şartlar kullanılmıştır.

Deney Şartları

Flokülant miktarı	:1-15 kg/ton
Pülp yoğunluğu	:% 2 K, w/v
Dağıtıcı miktarı	:2 kg/ton
pH	:7
Dağıtıcı kondüsyon süresi	:10dk.
Flokülant kondüsyon süresi	:5dk.

Şekil 2'de verilen sonuçlara göre 4 kg/ton flokülant miktarı kullanıldığında en uygun sonuçlar elde edilmiş ve konsantredeki kül oranı % 15.12'ye indirilmiştir. Yanabilir verim ise % 80.36 olarak belirlenmiştir. Flokülant miktarının az kullanıldığı deneylerde yanabilir verimde önemli düşmeler görülürken, flokülant miktarının çok artması ile kül oranının da arttığı belirlenmiştir.

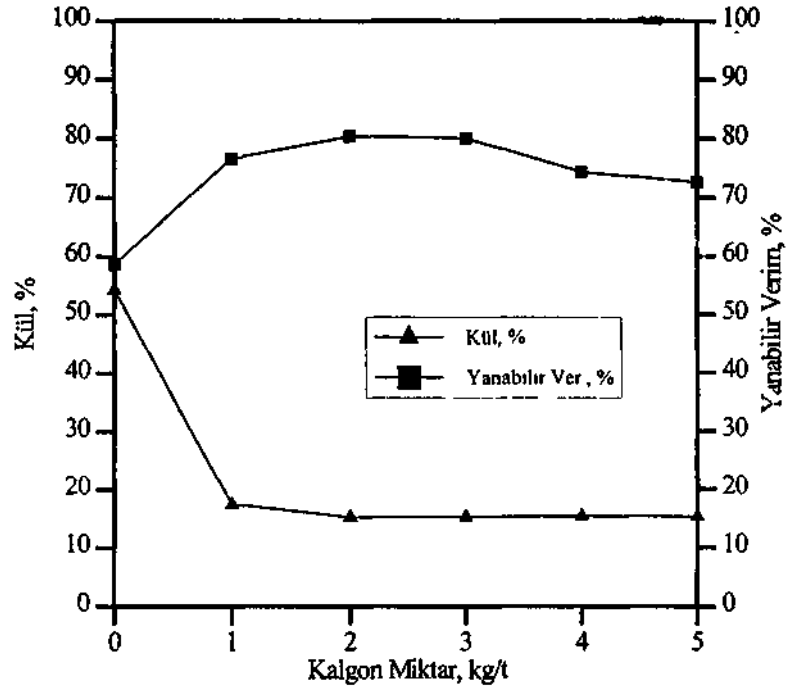
Flokülant miktarındaki artış ile daha büyük flokların oluştuğu saptanmış, buna bağlı olarak floklar arasında şist tanecikleri sıkışarak konsantreye sürüklenmiştir. "Entrapment" olarak bilinen bu olay sonucunda kül oranında artma olduğu sanılmaktadır. Daha önce literatürde verilen, flokülant miktarının artışı ile taneciklerin yüzeylerinin tamamen kaplanarak -total coverage- flokülasyonun engellenmesi, burada çalışılan dozajlar içinde gerçekleşmemiştir (Koca, 1987).



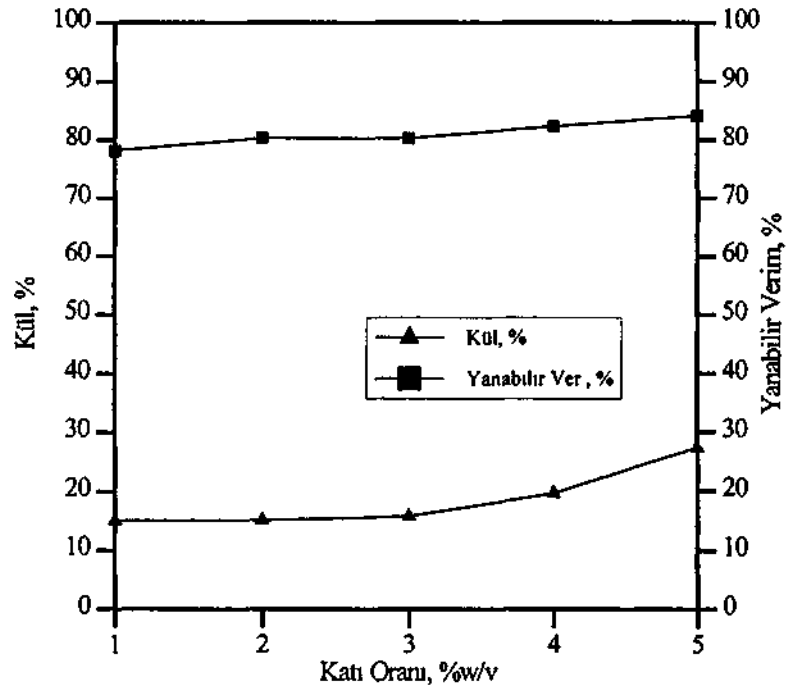
Şekil 2. Flokülant miktarının selektif flokülasyon üzerine etkisi

Yukarıdaki deneylerde kullanılan optimum şartlar dağıtıcı miktarının etkisinin belirlendiği deneylerde de kullanılmıştır. Ancak flokülant miktarı 4 kg/ton olarak seçilmiş ve dağıtıcı miktarı 0-5 kg/ton arasında değiştirilmiştir. Deneylerde dağıtıcı olarak sodyum heksametafosfat (kalgon) kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3'te verilmiştir. Dağıtıcının kullanılmadığı deneylerde seçimlilik sağlanamamış ve kül oranı % 50'nin üzerine çıkmıştır. 2 kg/ton dağıtıcı kullanıldığında hem kül hem de yanabilir verim açısından en uygun sonuçlar elde edilmiştir. Yüksek dağıtıcı miktarlarında yanabilir verimde saptanan düşmeler kalgonun kömür taneciklerinin flokülasyon kabiliyetlerini olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir.

Pülpün katı oranı % 1-5 arasında değiştirilerek, elde edilen sonuçlar Şekil 4'te verilmiştir. % 2 katı oranı en uygun sonuçları üretmiştir. Katı oranının artması ile floklar ile birlikte istenmeyen minerallerin de aşağıya taşındığı görülmüştür. Katı oranındaki artış ile gözlenen yanabilir verim artışına flokların arasına sıkışıp kalan ve kaçamayan şist taneciklerinin neden olduğu açıktır. Seçimli flokülasyonun temel özellikleri açıklanırken; çalışılan bir sistem için katı oranının bir alt bir de üst limitinin olduğu ve bu limitlerin dışına çıktığında ya floküle edilmek istenmeyen tanelerin de floklar ile aşağıya taşındığı, ya da daha fazla flokülant konsantrasyonuna gerek duyulduğu deneysel olarak kanıtlanmıştır (; Lowe and Littlefair, 1986; Koca, 1988) Burada elde edilen sonuçlarda literatürde açıklanan genel kurallara benzer şekilde bulunmuştur.

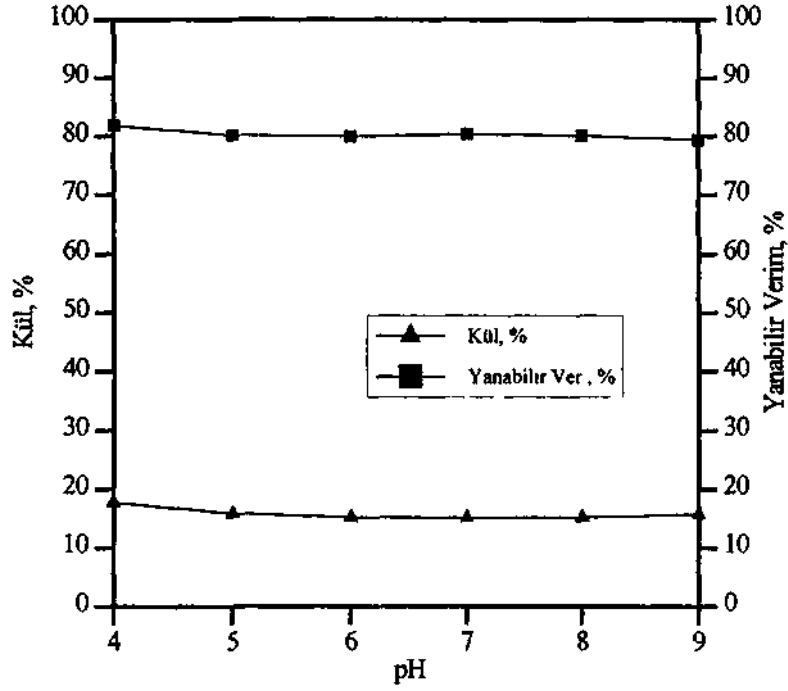


Şekil 3. Dağıtıcı miktarının selektif flokülasyon üzerine etkisi



Şekil 4. Pülp katı oranının selektif flokülasyon üzerine etkisi

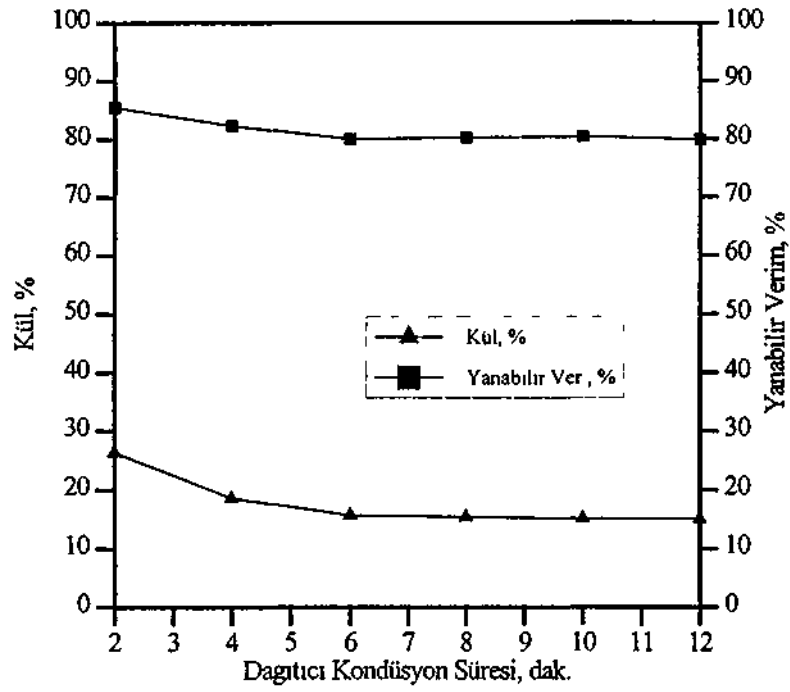
Yukarıda verilen şartlar sabit tutularak pülpün pH'ı 4-9 arasında değiştirildi ve sonuçlar Şekil 5'te verildi. pH polystyrene ilavesinden önce ayarlandı ve pH'ın 5-9 arasında sonuçlar üzerinde çok fazla etkili olmadığı gözlemlendi. Bunun nedeninin flokülant adsorbsiyon mekanizmasının hidrofobik ilişki olmasından kaynaklandığı ve mineral yüzeyindeki yük değişiminin flokülant adsorbsiyonuna çok etkili olmadığı belirlenmiştir. Emülsiyon polimerizasyon yöntemi ile üretilen Polystyrene flokülantın, yüzeyinden ileri doğru uzanan tüyleri olduğu ve bunlar aracılığı ile çok zayıf hidrofobik özellik gösteren yüzeylere dahi adsorplanabildiği literatürde açıklanmıştır (Van der Ven,1983). Ancak, literatürde her mineral-flokülant sistemi için bir kritik yüzey yükünün olduğu, bu kritik değerin aşılması ile minerallerin flokülasyon kabiliyetlerini kaybettiği açıklanmıştır (Yarar and Kitchener, 1970). Kömür yüzeyindeki yük artışının çalışılan değerler içerisinde flokülasyonu engelleyecek büyüklükte olmadığı deneylerden saptanmıştır.



Şekil 5. Pülp pH'ının selektif flokülasyon üzerine etkisi

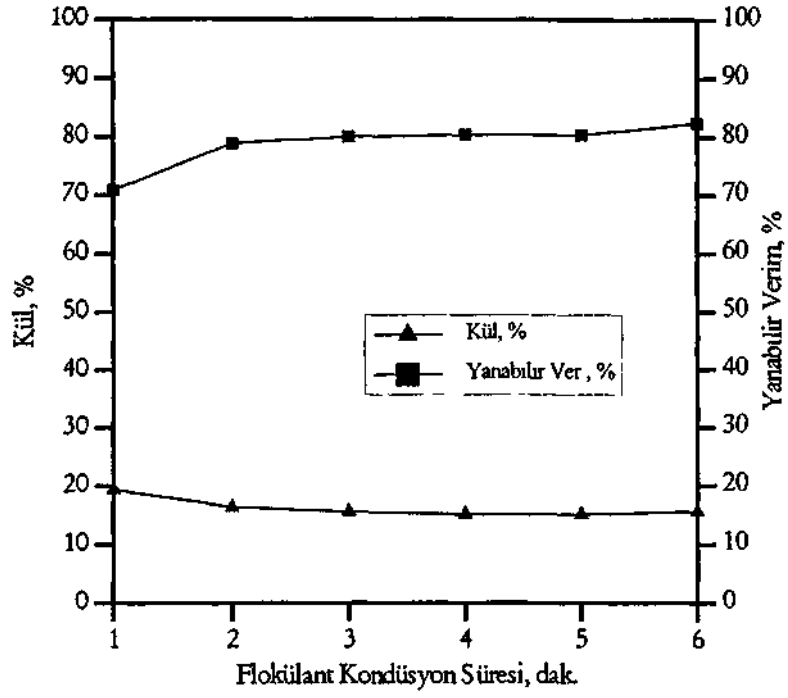
Süspansiyon içindeki minerallerin etkili bir şekilde dağıtılabilmeleri için yeteri kadar uzun bir süre yüksek şiddette karıştırılmaları gerekmektedir. Bu süre içerisinde süspansiyona eklenen dağıtıcı ile mineral yüzeyleri arasında çeşitli reaksiyonların olduğu bilinen bir gerçektir. En uygun reaksiyon süresinin belirlenmesi amacı ile

yapılan deneylerde dağıtıcı kondüsyon süresi 2-12 dakika arasında değiştirilmiş ve sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir. Yapılan deneylerde ilk 6 dakikadan sonra elde edilen sonuçlarda önemli bir değişiklik görülmemiştir. Ancak en uygun sonuç olarak 10 dakika karıştırma süresi belirlenmiştir.



Şekil 6. Dağıtıcı kondüsyon süresinin selektif flokülasyon üzerine etkisi

Sisteme flokülantın eklenmesinden sonra da, karıştırma şiddeti düşürülerek, flokların oluşabileceği kadar uzun bir süre ikinci bir kondüsyon zamanı verilmiştir. Bu sürede 1-6 dakika arasında değiştirilmiş ve sonuçlar Şekil 7'de verilmiştir. Burada 3 dakikadan itibaren elde edilen sonuçlarda önemli bir değişiklik görülmemiştir. Kısa kondüsyon zamanlarında flokülantın süspansiyonda eşit şekilde dağılması sağlanamadığından yeteri büyüklükte floklar oluşmamış elde edilen yanabilir verim yüzdesi düşük seviyede kalmıştır. En uygun sonuç olarak 5 dakika karıştırma süresi seçilmiştir.



Şekil 7. Flokülant kondüsyon süresinin selektif flokülasyon üzerine etkisi

3. SONUÇ

Yukarıda açıklanan veriler ışığında seçimli flokülasyon yöntemi ile Zonguldak kömürleri -0,045 mm boyutundaki kül içeriğinin önemli oranda düşürüldüğü açıkça görülmektedir. Seçimli flokülasyon deneylerinde elde edilen optimum şartlar aşağıdaki gibi belirlenmiştir.

Optimum Deney Şartları

Flokülant miktarı	4 kg/ton
Pülp yoğunluğu	%2 K (w/v)
Dağıtıcı miktarı	2 kg/ton
pH	:7
Dağıtıcı kondüsyon süresi ve şiddeti	.10 dakika-1200 d/d
Flokülant kondüsyon süresi ve şiddeti	.5 dakika -350 d/d

Belirlenen optimum şartlarda % 80.36 yanabilir verim ile %15.12 kül içeriğinde temiz kömür numunesi elde edilmiştir.

5. KAYNAKLAR

1. **Çuhadaroğlu, D. and Özdağ, H.** (1996), Flotation and Oil Agglomeration Studies for beneficiation of -0.5 mm Coal of Zonguldak Washery, *Proceedings of 6 th Inter. Min. Proc. Sym.*, Kuşadası TURKEY, pp. 475-479.
2. **Friend, J. P. and Kitchener, J. A.** (1973), Soma Physico-Chemical Aspects of the Separation of Finely-Divided Minerals by Selective Flocculation, *Chemical Engineering Science*, Vol.28, pp. 1071-1080.
3. **Koca, H.** (1987), The Separation of Pyrite from Fine Coal by Selective Flocculation, *M Phil Thesis*, The university of Leeds, England.
4. **Koca, H.** (1988) İnce Taneli Kömürlerden Seçimli Pirit Flokülasyonu, *6.th Kömür Kongresi*, Zonguldak, pp. 171-190.
5. **Lowe, N. R. S., and Littlefair, M. J.** (1986), On the Selective Flocculation of Coal, Using Polystyrene Latex, *Journall of Inter. Min. Procès.* V-17.
6. **Morrison, G. F.** (1982), Control of Sulphur Ooxides From Coal Combustion, *IEA Coal Research ICTIS/TR2I*, USA.
7. **Somasundaran, P.** (1980), Principles of Flocculation, Dispersion and Selective Flocculation, *Fine Particles Processing, Somasundaran (ed)*, 2 (48): pp. 317-331.
8. **Van der Ven, T. G. M. Dabros, T. and Czarnecki. BJ.** (1983) Flexible Bonds Between Latex Particles and Solid Surfaces. *Jour. Of Colloid and Interface Science.* 93: pp. 580-581.
9. **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. Metal.* , Vol. 28, pp. 1071-1080.
10. **Yarar, B.** (1979), Selective Flocculation as a Mineral Beneficiation Process, *The Second World Filtration Congress*, pp. 317-331.