

TÜRKİYE 6. KÖMÜR KONGRESİ
The Sixth Coal Congress of TURKEY

DÜŞÜK HİDROJEN PEROKSİT DERİŞİMLİ SEYRELTİK ASİT ÇÖZELTİLERİNDE
OLTU LİNYİTİNİN ARAYÜZEY DAVHANIMI

Interfacial Behaviour of Oltu Lignite In Mildly Acidic Aqueous
Solutions of Low Hydrogen Peroxide Concentrations

M. Tefvik UTİNE*
Hakan İÇLİ**

ÖZET

Ham Oltu linyitinin $1,38 \times 10^{-4}$ mol/L NaCl ve başlangıçta % 0 - 0,074 H_2O_2 içeren çeşitli aetlikteki sulu çözeltilerde arayüze davranımlı mlkroelektroforetik yöntemle incelenmiştir. Oksitlenmemiş arayüzeyin SYN değeri pH s= 3 değerinde bulunmuştur. Sulu çözelti içinde oksitlenmenin kömür/sulu çözelti arayüzeyini aslında doğrudan etkilemediği,, ancak kömürün piritik katışıkları- nın oksitlenmeleri ile ortaya çıkan iki değerlikli demir iyonla- rının iyon değışımi tepkimeleri yoluyla derhal yüzesoğurulup arayüzeyi, sürekli ya da zamanla aynı mekanizma ile eski durumuna döneceği biçimde, daha elektropozitif yapmaları mekanizması ile dolaylı biçimde etkilediği sonucuna varılmıştır.

ABSTRACT

Interfacial behaviour of a raw lignite sample from Oltu (Erzurum, Turkey) has been investigated by microelectrophoresis- in aqueous solutions of various acidities containing 1.38×10^{-4} moles/L NaCl and 0 - 0,074 % H_2O_2 initially. The ZPC has been found to be at pH = 3 for unoxldlzed interface. It has been conc- luded that the oxidation in aqueous solution does not indeed affect the interface directly, but becomes effective indirectly through the adsorption of ferrous iona, formed by oxidation of pyritic ingredients of coal, by ion exchange reactions to make the inter- face more electropositive, a state which may pereist or may reco- ver to the original by the same type of reactions.

fJ^Doç. Dr., HÜ Mühendislik Fak., Maden Müh. Bölümü, Beytepe/ANKARA
v J Araş. Gör., Maden Müh., HÜ Müh. Fak., Maden Müh. Böl., Beytepe

1. GİRİŞ

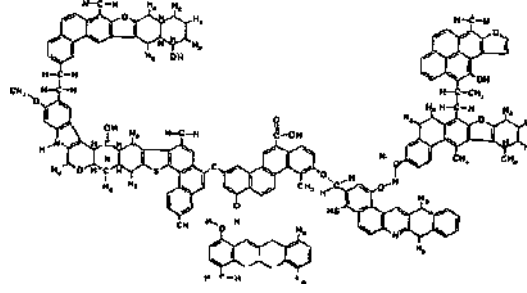
Kömür/sulu çözelti arayüzeyinin özellikle oksitleyici koşullardaki kimyasal davranma değişik teknolojik uygulamalarda önemli olmaktadır (1). Düşük sıcaklık uygulamalarından biri kömürün köpüklü yüzdürme ile gangından arındırılmasıdır (2-6). Bu işlem için kömür/sulu çözelti arayüzey net yükünün sıfır olduğu pH (yani, sıfıryük noktası, pH_{s_f}) değerinin en uygun sulu ortam koşulu olduğu genellikle kabul edilir.

Benzer bir uygulama kömürün sulu ortam içinde asıltı durumunda boru hatları ile uzak mesafelere taşınması sırasında asıltı kararlılığının sağlanmasıdır (7-11)» 1,19 mm (ASTM 16 meş) altına öğütülmüş kömürün böyle bir uygulama için uygun olduğu belirtilmekte ve ticari uygulama yapılmaktadır (7). Daha iri tane boylarında (ya da, salkımlaşma nedeniyle) boru hattı içindeki çökelmeler yüzünden kesit daralmasını ve giderek tıkanmaları önlemek amacı ile kararlı asıltı koşullarında (10) taşıma patentleri (10,11) alınmış olup, bu amaca yönelik dağıtıcıların (dispersant) bulunması için çalışmalar yapılmaktadır (11-14)» Kömür/sulu çözelti asıltılarından beklenen bu kararlılık, mevcut petrol yakıtlı buhar kazanlarında kömür-eu (CffM) ya da kömür-yağ karışımlarının (COM) kullanılabilmesine yönelik uygulamalarda da önemli olmaktadır (15)* Bu uygulamalarda, herbiri arayüzey özellikleri tarafından belirlenen, palp (asıltı) kararlılığı ve palp reolojisi önemli olmaktadır.

Yüksek sıcaklıklarda ve kömürün tümünün tepkiyerek başka ürünlere dönüştüğü gazlaştırma (15) ve doğrudan sıvılaştırma uygulamalarında, söz konusu tepkimelerin mekanizmalarının daha iyi anlaşılabilmesi için kömür/sulu çözelti arayüzey kimyası incelenmektedir (1).

Kömür/sulu çözelti arayüzeyinin kimyasal davranımı, kömürün kimyasal yapısının daha iyi anlaşılması açısından da önem kazanmıştır. Kömür maseralleri arasında farklılık gösterdiği öne sürülmekle birlikte (3), yüzey kimyasal ya da elektrokinetik yöntemlerden başka yöntemlerle toplanmış olan büyük bir bilgi birikimi, arayü-

ayde iyonlaşma yoluyla oluşabilecek elektriksel yüklü konumların karboksil ve fenol (ve benzerleri) türü kümelerle sınırlı olduğunu göstermiştir (3,4,6,15,16). Bu kümelerin (Şekil 1) ancak eksi yüklü konumlar üretebilmelerine karşılık bir çok tür ve sınıftaki



Şekil 1. p.R, Solomon's göre kamumu yapısal modeli.
(Kaynak 15., s.7).

kömür için genelde pH 3-5 arasında değişen bir SYN değeri ve bu değerlerden daha asit çözeltilerde de arayüzeyin artışı işaretli olduğu bulunmaktadır» Dolayısıyla, bu artışı yükün kaynağı tartışılmaktadır.

Yukarıda ele alınan teknolojik uygulamalar henüz ülke gündemine girmemiştir. Ancak enerji maliyeti içinde taşımacılık ve başka elden geçirim maliyetleri ile birlikte çevre kirliliği maliyeti, kömür temizleme maliyeti ile karşılaştırıldığında bu konuların çok kısa bir süre içinde gündeme girmesi kaçınılmaz olacaktır. Bu çalışmada böyle bir uygulama önceliğine bakılmaksızın Oltu linyitinin hafif oksitleyici ve seyreltik asit çözeltiler ile arayüzeyinin kimyasal davranımı mikroeletroforetik yöntem ile incelenmiştir.

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Deney Malzemesi

Yaklaşık 10 cm x 8 cm x 5 cm büyüklüğünde bir el örneği Arae. Gör. Sayın E. TERCAN tarafından sağlanmıştır. Alt miosen yaşlı olduğu bildirilen bu kömür örneği üzerinde yine Sayın TERCAN tarafından yapılan mikroskobik maseral çözümlemesinde kömürün hacımca

% 35,5 hüminite, % 3,6 liptinite ve % 61,1 kil içerdiği bulunmuştur. El örneğinin çıplak gözle katışıklı görünmemesine karşılık, bu BOnuç, TERCAN tarafından (17) fotoğraflarla örneklendirildiği gibi, maseral yüzeylerinin killer ile kaplı olmasından kaynaklanabilir. Bu nedenle bu tür çözümler en iyi koşullarda bile ancak yarı nicel bir nitelik taşıyabilirler. Deneyler sırasında örneğin tükkenmesi sonucu başkaca bir çözümler yapılamamıştır.

Birim hacim çözelti ile temasta bulunan arayüzey alanında olacak değişimlerin arayüzey yükü üzerinde etkili olacağı gösterilmiştir (18,19). Ayrıca arayüzey alanını ölçme olanağımızın da olmaması yüzünden Özgül yüzey alanı sabit olan tekdüze bir malzemenin hazırlanması ve bunun, oksitlenmeye karşı korunarak, tüm deneylerde kullanılması yolu tutulmuştur. Bu amaçla kömür örneğinin tümü Slebtechnick marka halkalı değirmende öğütülmüş ve bir naylon torba içinde defalarca karıştırılarak hava ile temas etmeyecek biçimde kuru olarak saklanmış ve deneylerde kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan kimyasal maddelerin tümü Merck marka ve en az laboratuvar malzemesi arılığında idi. Damıtıldıktan sonra karışık anyon-kasyon değıştirici reçine kolonundan geçirilerek l-yoneuzlaştırılmış (de-iyonize) su kullanılmıştır. Hava ile dengede olması nedeniyle karbonat iyonları içermesi kaçınılmaz olan bu suyun özgül iletkenliği, hemen kullanılması nedeni ile, ikinci kez pyrex bir damıtıcıda damıtılmış suyun özgül iletkenliğinden daha iyi idi.

2.2. Deneylerin Yapılışı

Deneyler, yalnızca ele alınan değışkenin (pH ya da % H₂O₂) farklı olacağı biçimde düzenlenmiş farklı plastik şişeler içinde hazırlanmış kömür/sulu çözelti karışımları ile yapılmıştır. Her şişeye destekleyici elektrolit olarak 1,38 x 10⁻² mol/L NaCl, gerekli miktarda HCl ya da NaOH (gerekiyorsa % 0 - 0,71+ derişirlerini sağlayacak kadar H₂O₂) stok çözeltileri konulup toplam çözelti hacmi 250 mL'ye tamamlanmış ve 1,0 g (hidrojen peroksitli deneylerde 0,5 g) kömür eklenmiştir. Kömürün eklenme zamanı deneyin başlama zamanı olarak alınmış ve şişe kuvvetli bir çalkalama ile sıcaklığı 25 ± 1 C da sabit tutulan su banyosuna konulmuştur.

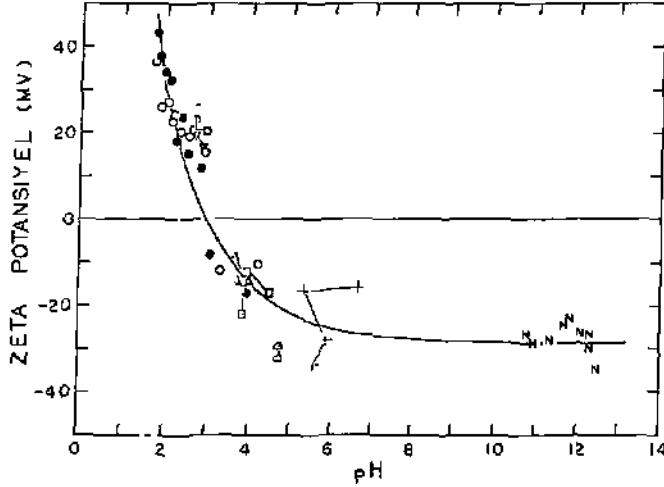
İlk ölçümler genellikle 2-16 dakika arasında, son ölçümler ise 23-25 saat sonra alınmıştır. Hidrojen peroksit'in değişken olduğu deneylerde ilk üç saat içinde iki ek ölçüm daha alınmıştır.

Bir ölçüm için şişelerden katı/sıvı oranının değişmemesine özen gösterilerek alınan kömür/sulu çözelti karışımları üzerinde mikroelektroforez ve pH ölçümleri yapılmıştır. Mikroelektroforez ölçümleri standard model bir feta-Meter ile el kitabında belirtildiği biçimde yapılmış ve bulunan elektroforetik hareketlilik sonuçları Snoluchowekl bağıntısı kullanılarak zeta potansiyel değerlerine dönüştürülmüştür. Bu aygıtta, ölçüm sırasında kullanılacak en uygun potansiyelin seçilmesi amacıyla yapılan, özgül iletkenlik ölçümleri de çözelti bileşimindeki değişimleri izlemek amacıyla yapılmıştır. pH ölçümleri Orion marka Model 707 sayısal pH-metre ve bunun bileşik elektrodu kullanılarak yapılmıştır.

3» DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Hidrojen Peroksitsiz Deneyler

Hidrojen peroksit eklenmesinin yapılmadığı deneylerde kömür/sulu çözelti arayüzey zeta potansiyelinin pH ile değişimi Şekil 2 de görülmektedir. Kömür için sodyum ve klorür iyonlarının asal i-



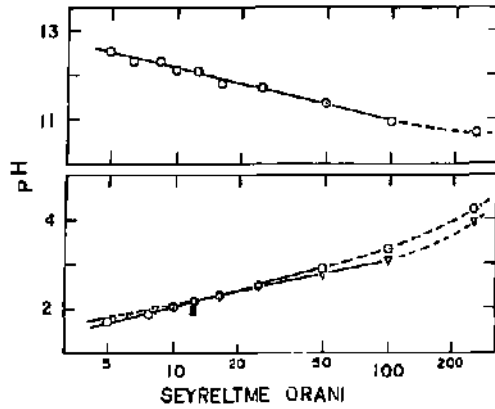
Şekil 2. Hidrojen peroksit içermeyen deneylerde 24 saatlik süre sonunda zeta potansiyelinin pH ile değişimi. (Açık simgeler NaCl-HFÜ; koyu simgeler KClO-HC 10 çözeltilerinde elde edilmiştir.)

yonlar oldukları belirtilmesine (4,20) karşılık bu etkinin incelenmesi amacıyla yapılan ve asitliğin HClO₄ ile ayarlanıp destekleyici elektrolit olarak da 4,50 x 10⁻² mol/L KClO₄ kullanıldığı deneylerin sonuçları Şekil 2'de koyu renkli simgeler ile gösterilmiştir. Arayüzey net yükünün sıfır olduğu pH_{net} değerinin 3,0 olduğu bulunmuştur. Bu değer benzer kömürler ile bulunan (2,4,16,20,21) deney sonuçları ile uyumaktadır. Perklorat ve klorür anyonları ile sodyum ve potasyum katyonlarının özgül bir yüzey alanı farklarının olmadığı anlaşılmaktadır.

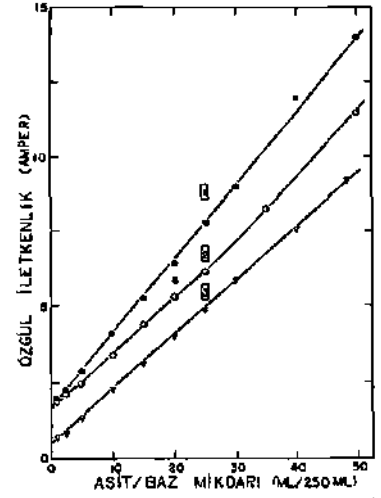
Şekil 2'de birbirlerine kesikli çizgilerle bağlı noktalı simgeler, 250 mL çözeltide 0,5 g kömürün kullanıldığı deneylerde 24 saat içinde alınan dört ölçümün izlediği sırayı belirtmektedir, diğer deneyler ile uyumun iyi olması arayüzey alanının yarıya indirilmesinin etkisinin az olduğunu göstermektedir. Bu durum gözenekli olan yapısı ile özgül yüzey alanı büyük olsa bile aslında çok düşük olan katı/sıvı oranlarında katı ağırlığının iki katma çıkarılmasının sınırlayıcı bir etki yapmadığı biçimde yorumlanabilir. İlk dakikalarda alınan sonuçların ortalama 24 saat sonra alınanlar ile aynı eğri üzerine düşmeleri de arayüzeyde elektriksel yük oluşumu tepkimesinin çok hızlı olmasından kaynaklanmaktadır. Yalnızca asit ve destekleyici elektrolit içeren kömür/sulu çözeltilerinde özgül iletkenlik, pH ve zeta potansiyelin zamanla gelişimi üzerinde aşağıda durulacaktır.

Şekil 3'de sabit miktarda (1,0 g/250 mL) kömür içeren asitli- larda kullanılan stok HCl (ya da NaOH) çözeltilerin deney şişelerine eklendiklerinde elde edilen seyreltme oranının logaritmasına karşı çözeltilerin pH değerleri görülmektedir» Şeklin alt kısmındaki koyu simge aynı oranda asit içerdiği halde kömür içermeyen bir çözeltiliye özgüdür. Aynı şişelerde ölçülen özgül iletkenliğin bu kez 250 mL'ye eklenmiş asit/baz miktarı ile değişimleri de Şekil 4'de görülmektedir. Her iki şekilde görülen ilişkilerin doğrusala yakın olup her hangi bir değerde kırılma göstermemeleri, kömürle gelen herhangi bir bileşenin asit ya da baza karşı nötrleştirici ya da çökelme vb türde tepkimelerle çözeltiliden iyon tüketici yönde etkide bulunmadığını göstermektedir» Kömür içeren ve içermeyen şişeler arasındaki karşılaştırmalar da bu etkileşimin, sulu çö-

zeltide bulunan iletirliği (transference) yüksek bir iyonun kömür ya da birliğindeki katılardaki iletirliği daha düşük bir iyonla yerdeğiştirmesi biçiminde geliştiğini göstermektedir. Hidrojen ve hidroksil iyonlarının sulu çözeltilerdeki iletirlikleri diğer iyon-



Sekli 3. 250 ml coplan çözeltideki seyrelme oranlarına logaritması ile pH'mın da'irini. <USC 9< 11 NaOH+NaCl ; «it sekil RCl+HCl coeetlları içla. Alctitli Mkiyid nokta Qslmge 11 e'ri ile aynı fakat: fcPnur DıdUr.)



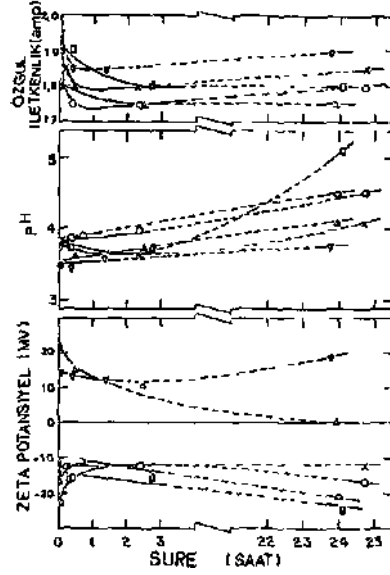
Sakil 4. Sakil Via verilen deneTtet için oğıll İlatkenli'n İS0 mi toplan hacindeki asit ya di bal nktarı ile d'i'siml. (2 no'lu e'rlınlä Üst tarafındaki nokta, bu e'rl 11* aynı ko-fullarda Cakat fc3raulrañ deneye aittir.

ların iletirliklerinden daha yüksek olduğu bilindiğinden (22) bu değişimin sulu çözeltideki hidrojen iyonları ile kömür (ya da birlikteki katılardan) gelen bir katyon arasında olması Şekil 3 gereği olmaktadır.

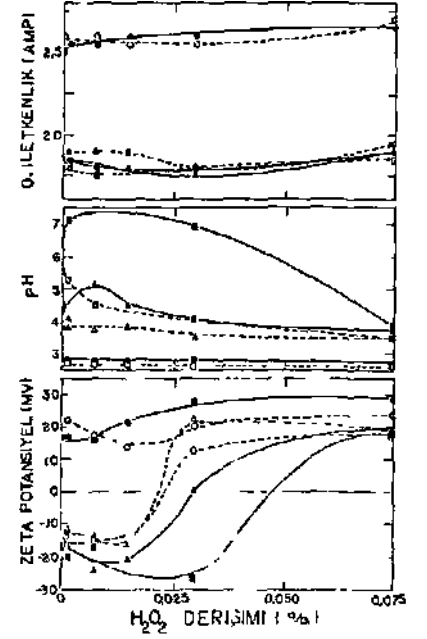
3.2» Hidrojen Peroksitli Deneyler

Başlangıçtaki asit eklemesi sabit,, hidrojen peroksit eklemesi farklı olan deneylerden biri için özgül iletkenlik,pH ve zeta potansiyel ölçümlerinin tepkime süresi ile değişimleri Şekil 5'de % 0 - 0,074 H²O₂ başlangıç derişimi! deneyler için ayrı ayrı görülmektedir. Şekil 6 da ise üç farklı asit ekleme miktarında (yuvarlak, üçgen ve kareler) Özgül iletkenlik, pH ve zeta potansiyel değerlerinin değişen ilk peroksit derişimle bağlı olarak değişmeleri, ilk (açık simgeler,kesikli çizgiler) ve son (koyu simgeler ve sürekli çizgiler) ölçümler için ayrı ayrı gösterilmiştir. Şekillerde görülen ilişkiler řu sonuçları belirtmektedir :

- Kömür eklenmemiş çözeltilerde hidrojen peroksitln herhangi bir asit/baz etkisi olmamasına karşılık (23>> özellikle düşük asit eklemeli deneylerde hem ilk hem de son ölçümlerde pH değerleri artan peroksit eklemesi ile daha asit olmaktadır. Bu durum ilk asit eklemesi azaldıkça daha belirgin olmakta ve hidrojen peroksitln kömür ve/veya birlikte olduğu katılarla tepkimeye girerek asit ürettiğini göstermektedir» tik asit eklemesinin yüksek olduğu deneylerde pH sabit kalmaktadır.



Sekil 5. Ayo ilk Mikte fakat farklı ilk BJOJ nli-EarU dea*ylMde OgUl LUckealk. i& te 1ca potansiyelce deney süresi ile OB'!e, (Deney-1'iekl ilk.H,Oj dBiUmUiii C O) i' ^ X) I 0.M15; CQ) I 0.0074; (S)) I 0.0148; (A) I 0.01M; 19) I 0.074.)



Sekil 6. Farth lit «stlikt.« j-a?[Ia» D{ deneyde 3ıgll II etken Hit, pH ve zeta potansiyelin ilk HÜÜ ekUaa miktarı ile de*Ume'erİ Cack singeli, kejlki (İlgiler ilk (i-tö dak) Blçthsteri, kony ılgall, sürekli çlıgller so« (23-2S saat) Blçftalsri gösterir).

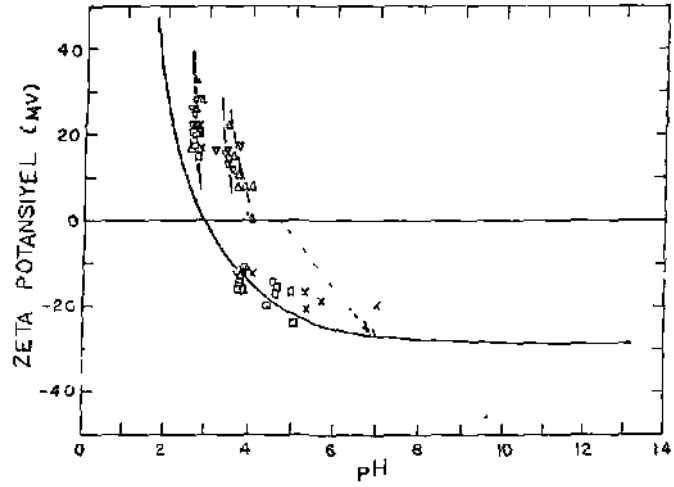
- HpOp eklemesi düşük deneylerde pH zamanla artarak daha bazik olmaktadır. Şekil 6'da düşük asit eklemeli deneylerde belirgin olan bu durum hidrojen iyonunun üretimi az olurken tüketiminin hızlı olduğunu belirtmektedir. Buna karşılık özgül iletkenliklerin deney süresi ile önce hızla düşmesi ve sonra zamanla artmasına karşılık ilk ve son ölçümlerinin ilk peroksit derişimi ile çok fazla değişmemeleri, çözeltideki hidrojen iyonları ile katıdaki katyonlar arası iyon derişimi tepkimelerini vurgulamaktadır.

- Zeta potansiyellerin deney süresi ile gelişimi şöyledir : Sıfır deney süresine (Şekil 5) dışuzanımla bakıldığında hidrojen peroksit eklemesi arttıkça zeta potansiyellerin daha az eksi ve giderek artı oldukları görülmektedir. Bu arada pH değerleri daha asit, özgül iletkenlikler daha yüksek olmaktadır. Bu durum çözeltide hidrojen iyonu üretiminin çok hızlı bir tepkime ile oluştuğuna işaret ederken zeta potansiyellerin de Şekil 2 uyarınca daha az eksi oldukları düşünülebilir. Ancak elde edilen çok yüksek artı değerler ile bunlara karşı gelen pH değerleri Şekil 2 ile uyuşmakta ve bu hipotez ile özgül iletkenliklerdeki ani azalmaları açıklamamaktadır. Nitekim Şekil 6, belirli bir hidrojen peroksit eklemesinde zeta potansiyelin aniden eksi değerden artıya dönüştüğünü ve orada sabit kaldığını, ancak deney süresinin ilerlemesi ile zeta potansiyellerin daha az eksi (ya da, işaret değiştirmenin olduğu H_2O_2 , derişiminin daha yüksek) olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, artan peroksit derişimi ile çözeltilde hidrojen iyonu üretimine ek olarak, yüzeye daha kuvvetle soğurulan, artı yüklü bir başka iyonsal türün de artan miktarlarda üretildiklerini göstermektedir. Oluşma ve yüzesoğurulma hızı çok yüksek olan bu türün ilerleyen deney süresi ile ya yüzeyden uzaklaşarak ya da yüzeyde etkileşerek yüzeyin daha elektronegatif olmasına yol açtığı anlaşılmaktadır. Bu yeni görüşü sınamak amacıyla hidrojen peroksitsiz deneylerden elde edilen Şekil 2'deki zeta potansiyel -pH eğrisi ile hidrojen peroksitli deneylerde elde edilen ve Şekil 5 ve 6 da verilen sonuçlar Şekil 7 de karşılaştırılmaktadırlar» Görüldüğü gibi elektronegatif sonuçlar eğri tarafından deneysel hata sınırları içinde açıklanırken elektropozitif sonuçlar ilk asitlik değerlerine göre eğriden giderek uzaklaştı (daha asit olan eğriye daha yakın) ya da aynı pH da eksi olması gerekirken artı olan başka eğriler üzerine düşmektedirler.

3*3» Olasıl Arayüzey Tepkimeleri

Şekil 1'de kömür için verilen model yapıda bulunan fenolik ve karboksilik yüzey konumlarının ham kömürde ya hidrojen ile asit ya da örneğin sodyum, kalsiyum, demir vb tür bir iyonun tuzu olarak bulunacakları beklenir. Arayüzeyde elektriksel yük oluşumu* bu konumların iyonlaşma sabitlerinden (2^{\wedge}) hesaplanabilecek miktarlar-

daki iyonlaşmaları sonucu oluşacaktır(24)« Karboksilik ve fenolik konumlar gibi sulu çözelti içinde (-1) değerlikli iyonsal uç ta-



Şekil 2. Tik asit ve HO eklemeleri farklı deneylerde, çeşitli denev sürelerinde elde edilen zeta potansiyel sonuçlarının, H₂O₂ eklenmiş deneyler için Şekil 2'de bulunan e*ri ile karşılaştırılması.

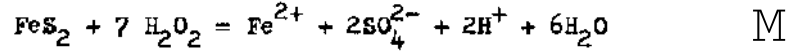
şayan konumların artı değerlikli konum durumuna geçebilmeleri için +2 ya da daha yüksek artı değerlikli iyonlarla karmaşık oluşturmaları gerekir» Bu durumda ortamda bulunan hidrojen, sodyum vb iyonların ya da aulu çözelti içinde hidrojen iyonundan başka artı değerlikli iyon vermesi beklenmeyen hidrojen peroksitin kömürün ekisi olan yüzey yükünü artıya dönüştürme olanağı bulunamaz» Dolayısıyla, Şekil 2'de hidrojen peroksit eklenmemiş deneyler için elde edilen arayüzeyin artı yüklü olması sonucu, kömürün adı geçen konumlarının, daha kömür öncel durumunda iken çok değerlikli iyonlar ile dolu olmasına ve yukarıda adı geçen iyon değişimi tepkimelerinin de bu iyonlarla sulu çözeltideki hidrojen iyonları arasında olmasına bağlanabilir. Bu durumda hidrojen peroksitin etkisi nedir sorusu üzerinde durmak gerekir.

Kömür ya da birlikte olduğu katılarla hidrojen peroksit tepkidiğinde önce su ve oksijen içeren oksitlenme bileşiğine indirgenecektir» Bu tepkimenin kömür ile arasında olması durumunda artı değerlikli bir katyonun üretilemeyeceği ve üretilecek anyonunda zayıf asit olan karbonat vb anyonlar olacağı açıktır» Karbonat anyonu deneysel pH değerlerinde zayıf asit olan karbonik asit ve

bikarbonat iyonlarını oluşturarak çözeltilerden hidrojen iyonu tüketilmesine neden olmakla birlikte arayüzeyin daha elektropozitif olması, öagül iletkenliğin azalması gibi sonuçları açıklayamamaktadır.

öte yandan, kömürün hidrojen peroksit ile işlenmesi sonucu yalnızca piritik kükürdün ve hızlı bir tepkime ile giderildiği gösterilmiştir(25,26)» Piritin asit sulu çözeltilerde sülfat ve iki değerlikli demir iyonu verecek biçimde oksitlenmesi (27) ile kömürlerdeki iyon değişimi tepkimeleri ile kömürde yüaesoğurulmuş bulunan iyonların değiştirilebileceği gerçeği (28) birlikte göz-Önüne alınırsa yukarıda belirtilen deneysel bulgular açıklanabilmektedir. Buna göre

i) Oksitlenme, özellikle hidrojen peroksitle oksitlenme, doğrudan kömürdeki piritik kükürt üzerinde etkili olmakta ve iki değerlikli demir ve sülfat iyonlarının oluşmasına neden olmaktadır» Bu tepkimenin



türü bir tepkime olması durumunda görüldüğü gibi çözeltilerde hidrojen iyonu üretilmektedir.

ii) Böylece oluşan iki değerlikli demir iyonları

Kömür-COO-Na⁺ + Fe²⁺ = Kömür-COO-Fe²⁺ + Na⁺ [2^ türü bir iyon değişimi tepkimesi ile yüzesoğurularak daha önce yüksüz olan Kömür-COO-Na⁺ ya da Kömür-COO-H⁺ türü konumların net olarak artı yükle yüklenmesini sağlamaktadır. Nitekim bu tür iyon değişimi tepkimelerinde çok değerlikli iyonların kömürdeki az değerlikli iyonların yerini alacağı ve ayrıca iyon değişiminin Çözeltilerdeki iyonun derişimine göre yon alacağı gösterilmiştir(28). Bu durumda deneylerde yüzey yükünün artı olması için belirli bir hidrojen peroksit eklemesinin yapılması gereği, çözeltilerdeki demir iyonlarının belirli bir değere ulaşmasının sağlanması açısından anlaşılır olmaktadır*

iii) Ani oluşan bu tepkimelerle birlikte özgül iletkenliğin azalışı ya oluşan iyonların hidrolizle çökelmelerine ya da BUIU çözeltili içinde kömürün daha çok yüzey alanı oluşturacak biçimde dağılmasına bağlanabilir. Ancak pH değerlerinin zamanla daha bazik olma eğilimleri hidroliz ile giderilme olasılığının ağır bastığını

göstermektedir.

4. SONUÇ

Yukarıdaki tartışma kömür/sulu çöz.elti arayüzeylerinde oluşacak yüklenme mekanizmasının çok karmaşık olabileceğini ve tepkimelerin eş zamanlı ve hızlı olmaları nedeni ile kolaylıkla incelenememe durumunu göstermektedir. Bu çalışmada ele alınan hidrojen peroksit derişimlerinde farklı katı sıvı oranlarında bu tepkimeler daha belirgin olarak göze çarpabilir ya da hiç belirgin olmayabilirlerdi. Dışarıdan çözeltiliye, Örneğin, demir t-uzueklenerek yapılan çalışmalarda yüzey yükünün işaret değiştirdiği bulunmuş olmakla birlikte (4,16) bu deneylerin sonuçları, ortamda stilfat ve hidrojen iyonlarının üretilmelerini içermemeleri yüzünden, kömürün oksitlenmeye açık palp içindeki davranımını pek açıklamamaktadır. Bu tür palplarda kömür/sulu çözelti arayüzeyinin ancak asit çözeltilerde yüzey konumlarının hidrojen ile yerdeğiştirme sonucu gerçek anlamda yüksüz olabileceği, aksi halde bulunan sıfır yük noktası değerinin yüzeydeki artı ve eksi yüklerin birim alandaki sayılarının eşit olduğu koşul olarak ortaya çıkacağı ve uygulamada bu niteliğe önem verilmesi gerekeceği anlaşılmaktadır,

5- TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın deneysel bölümünde yaz stajı yapan öğrencilerimizden A.Demirtae ve.ö.Aslan'ın çabaları olmuştur. Deneysel kömür örneğini sağlayan Sayın E» Tercan*a ayrıca şükranlarımızı sunarım.

KAYNAK LAB

1. GAINES, A., (Birkbeck College, University of London, İngiltere), Kişisel Görüşme, 1987*
2. SUN, S.C., Effects of Oxidation of Coals on Their Flotation Properties, Trans. AIME, Mining Engr., 199, 396-401, 1954.
- 3* APLAN, F.F., Coal Flotation, FUERSTENAU, M.C., (Ed.), Flotation: A.M.Gaudin Memorial Volume, vol.2, Böl.45, 1233-1264, 1976.
4. WEN, W.W., ve SUN, S.C., An Electrakinetik Study on the Amine Flotation of Oxidized Coal, Trans.AIME-SME»262, 174-100, 1977.
5. HAMZLA, H.A., MICHAELION, K.H., ve ANDERSEN-N.E., A Fundamental Approach to Beneficiation of Fine Oxidized Coals, Proc, Int. Conf. Coal Sei., 1903, 248-251.
6. FUERSTENAU, D.W., ROSENBAUM, J.M., ve LASKOWSKI, J., Effect Of

Surface Functional Groups on the Flotation of Coal, Colloids Surfaces, 8(2), 153-173, 1953.

7. YtICELE, Ö., Slurry Pipeline Transport of Minerale and Coal, NATO-ASI Cevher Hazırlama Yaz, Okulu, Uludağ,Bursa, 1985-
8. ROTFELL, R.L., MARGANSKI, R.E., ve ZHONG, F., The Electrophoretic Mobility Distribution of Dilute Aqueous Coal Dispersions as a Fundamental Factor Controlling Slurry stability, Proc. Int. Conf. Coal Sei., 1983, 563-568.
9. HIGASHITANI, K., KAGE, A., ve KURITA, N., Effect of the Zeta Potential of Coal particles on the Flow and Stability of Coal Water Slurries, Kogaku Kogaku Sonbustu, 12(5), 557-562, 1986. (CA: I05,194150d).
10. OGURA, T., YASUTAKE, A., ve WATABE, M., Prevention of Sedimentation in Coal Slurries, Japon Patenti No. 61.130,395, (1986) (CA: 105, 136919a) ve Japon Patenti No. 61.130,396, (1986), (CA: 105, 136920u).
11. OGAWA, T., He, H., KIMURA, N., Ho, H., JATSEMÎ, S., ve TAKO, S., Manufacture of Coal Slurries for Pipeline Transportation, Japon Patenti, No. 61. 133,1294 (CA: 105,96125).
12. ESUMI, K., KEGURA, K., ve HONDA, H., Adsorption of Surface Active Agents on Coals, Bull. Chem. Soc. Japan, 55(9)»3021-3022, 1962.
13. GALA, H.B., CHIANG,, S.H., ve KLIN&ING, G.E., Effect of Surfactant Adsorption on the Hydrophobicity of Fine Coal, Proc.Int. Conf. Coal Sei. 1983, 260-263.
14. AYUB, Â.L., ALTAWHEEL, A.M., ve KWAF, J.C.T., Surface Properties of Coal Fines in Water I- Electrokinetics and Surfactant Adsorption, Coal Prep., 1(2), 117-130, 1985.
15. SMOOT, L.D., ve SMITH, P.J., Coal Combustion and Gasification, Plenum Press, New York, 1985, 443 s-
16. KELEBEK, S., SALMAN, T., ve SMITH, G.W., An Electrokinetic Study of Three Coals, Canad. Met. quart», 21(2), 205-209, 1982.
17. TERCAN, E., Oltu-Askale (Erzurum) Kömürlerinin Petrografik İncelenmesi ve Balkaya(Oltu) Bölümünün Ön Maden işletme EtÜdü, Yayınlanmamış Yük. Müh. Tezi, Hacettepe Univ., Maden Müh. Böl., Ocak 1987.
18. UTtNE, M.T., "Oksit-fulu Çözelti Sistemlerinde Katı/Sıvı Arayüzey özelliklerinin Belirlenmesi. II) Arayüzey Komplekslerinin Saptanması için Yeni Bir Deneysel Yöntem", 8. Metalürji Sempozyumu, İstanbul, 1984.
19. van OLPHEN, H., An Introduction to Clay Colloid Chemistry, John-Wiley, New York, 1977, 318 s.
20. CAMPBELL, J.A.L., ve SUR, S.C., Bituminous Coal Electrokinetics,

Trane. AIME-SME, 2², 111-114, 1970.

- 21- JESSOP, R.R., ve STRETTON, J.L., Electrokinetic Measurements on Coal and a Criterion for Its Hydrophobicity, Fuel, 48, 317-320, 1969.
22. Mac INNES, D.A.,. The Principles of Electrochemistry, Dover Publ. Inc., New York 1961.
23. Burada verilmeyen çalışma sonuçları, yayıma hazırlanıyor»
24. SHAW, D.J., Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 2nd Edition, Butterworths, Londra,1970.
25. BORON, D.J., DIETZ,Jr., A.G., ve TAYLOR, S.C., Sulphur Removal via Hydrogen peroxide Oxidation, Fuel, 60_, 991-992, 1981.
26. BORON, D.J., ve TAYLOR, S.C., Mild Oxidations of Coal 1. Hydrogen Peroxide Oxidation, Fuel, 6[^], 209-211, 1985.
27. BURKIN, A.,R., Hidrometalürjik Süreçlerin Kimyası, (Çev. M.T. UTİNE), TMMOB Maden Müh. Odası Yayını, 1988.
28. GORBATY, M.L., LARSEN, J.W., ve IRWING,İV., "Coal Science,vol.2", Academic Press, 1983.