

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TAŞKÖMÜRLERİNDEN ÇOK DÜŞÜK KÜLLÜ
TEMİZ KÖMÜR ÜRETİMİ VE KÖMÜR
ARTIKLARINDAN NADİR TOPRAK
ELEMENTLERİNİN KAZANIMININ
ARAŞTIRILMASI

Öznur ÖNEL

Ağustos, 2020
İZMİR

**TAŞKÖMÜRLERİNDEN ÇOK DÜŞÜK KÜLLÜ
TEMİZ KÖMÜR ÜRETİMİ VE KÖMÜR
ARTIKLARINDAN NADİR TOPRAK
ELEMENTLERİNİN KAZANIMININ
ARAŞTIRILMASI**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Cevher Hazırlama Programı

Öznur ÖNEL

Ağustos, 2020

İZMİR

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ÖZNUR ÖNEL, tarafından **PROF. DR. MEHMET TANRIVERDİ** yönetiminde hazırlanan “**TAŞKÖMÜRLERİNDEN ÇOK DÜŞÜK KÜLLÜ TEMİZ KÖMÜR ÜRETİMİ VE KÖMÜR ARTIKLARINDAN NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mehmet TANRIVERDİ

Yönetici

Prof.Dr. Vedat ARSLAN

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Prof. Dr. Tolga OYMAN

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Prof. Dr. Oktay BAYAT

Jüri Üyesi

Doç. Dr Özcan ÖNEY

Jüri Üyesi

Prof.Dr. Özgür ÖZÇELİK

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında büyük ilgi ve desteğini gördüğüm, değerli fikir ve yorumlarıyla beni yönlendiren saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Mehmet TANRIVERDİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Tez izlemerim sırasında, olumlu yaklaşımlarıyla beni cesaretlendiren ve destek olan tez izleme komite üyelerim Sayın Prof. Dr. Vedat ARSLAN'a ve Sayın Prof. Dr. Tolga OYMAN'a teşekkür ederim. Tez sürecimin başında ve deneysel çalışmalarım sürecinde büyük ilgi ve desteğiyle yanımda olan ebediyetteki Sayın Prof. Dr. Tayfun ÇİÇEK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Kimyasal analiz ve karakterizasyon çalışmalarında gösterdikleri yardım ve ilgileri için Sayın Öğretim Görevlisi Fatih TURAN'a, NORMLAB Laboratuvar Hizmeti için Sayın Aydın KÖSE'ye, ARGETEST Analiz Hizmetleri için Sayın Emin ULU'ya ve Doç. Dr. Hatice YILMAZ'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında manevi desteğini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ali İhsan AROL'a ve ODTÜ Maden Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerine sonsuz teşekkür ederim. Doktora çalışmalarımın bir kısmını Virginia Polytechnic Institute and State University'de gerçekleştirmem için gerekli desteği veren değerli bilim kurumu TÜBİTAK'a ve Virginia Tech.'de bulunduğum süre boyunca bilgi birikimini benden bir an olsun esirgemeyen çok değerli bilim insanları Prof. Dr. Roe-Hoan YOON, Prof. Dr. Gerald (Jerry) LUTTRELL ve Doç. Dr. Aaron NOBLE'a sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarımın son aşamasında manevi destekleriyle yanımda olan değerli TÜPRAG Metal Madencilik ailesine teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi manevi katkılarını esirgemeyen, çalışmalarım sırasında sabırla ve anlayışla her zaman yanımda olan kararlarımı destekleyip beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan kıymetli annem Nebahat ÖNEL ve babam Dursun Ali ÖNEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Öznur ÖNEL

TAŞKÖMÜRLERİNDEN ÇOK DÜŞÜK KÜLLÜ TEMİZ KÖMÜR ÜRETİMİ VE KÖMÜR ARTIKLARINDAN NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI

ÖZ

Günümüzde gelişen teknoloji ile birlikte toplumların enerjiye duydukları ihtiyaç artmaktadır. Bu duruma paralel olarak, söz konusu ihtiyacın karşılanması için yerküremizde var olan enerji ham maddelerinin rezervleri de hızla azalmaktadır. Kömür, dünya ticari enerji talebini karşılayan en önemli fosil yakıttır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının günümüz enerji üretimindeki yerinin kısıtlı olduğu düşünüldüğünde, özellikle Türkiye gibi gelişmekte olan ülkelerde yerli kömür kaynaklarından temiz enerji üretimi konusu stratejik açıdan büyük önem taşımaktadır.

Bu doktora tezi kapsamında birbiriyle ilintili iki farklı konuda araştırmalar gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada Zonguldak taş kömüründen düşük küllü, düşük kükürtlü ve yüksek kalorili temiz kömür üretimi olanakları araştırılmıştır. Saf kömürün kazanılması için flotasyon ve atmosferik liç işlemlerine ek olarak otoklav liçi testleri yapılmış ve bu zenginleştirme metotlarının kombinasyonu ile yüzde 10,62 kül içeren taş kömüründen yüzde 1,04 küllü, yüzde 0,37 kükürt içeren üst ısı değeri kuru bazda 8390 kcal/kg olan süper temiz kömür konsantresi yüzde 38,26 ağırlık verimi ile elde edilmiştir. Farklı araştırmacılar tarafından yapılan birçok çalışmada kömür yataklarında bulunan kil mineralleri içerisinde nadir toprak elementlerinin varlığı tespit edilmiştir. Stratejik olarak önem taşıyan bu elementlerin kazanımı konusu doktora tezi çalışmasının ikinci bölümünü oluşturmaktadır. Çalışmanın bu bölümünde, sentetik olarak hazırlanmış olan nadir toprak elementi içeren kil minerallerinden bazı nadir toprak elementlerinin kazanımına yönelik olarak da çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Nadir toprak elementlerinin kazanımına yönelik olarak yapılan testlerde dört farklı kil örneği üzerinde çalışılmış ve farklı çözücüler kullanılarak yüzde 80'e ulaşan verimlerde nadir toprak elementleri kazanılmıştır.

Anahtar kelimeler: Kömür, flotasyon, atmosferik/otoklav liçi, nadir toprak elementi, iyon değişim liçi

PRODUCTION OF CLEAN COAL WITH LOW-ASH FROM HARD COALS AND RESEARCH ON RECOVERY OF RARE EARTH ELEMENTS FROM COAL TAILINGS

ABSTRACT

In today's world, the demand of the societies for energy is increasing with the developing technology. In parallel with this situation, the existing reserves of energy raw materials are decreasing, rapidly. Coal has been one of the most important fossil fuels meeting the world's commercial energy demand for decades. Considering the limited share of renewable energy sources in total energy production of the world, strategic planning of clean energy production from domestic coal sources is of great importance for the developing countries such as Turkey from a strategic point of view.

Within the scope of this doctoral thesis, studies were carried out on two different subjects related to each other. In the first stage, the possibilities of producing a low ash, low sulfur and high calorie clean coal from Zonguldak hard coal were investigated. For the production of clean coal, autoclave leaching tests have been carried out in addition to the flotation and atmospheric leaching processes. A clean coal product containing 1.04 percent ash, 0.37 percent sulfur and having 8390 kcal/kg higher calorific value on dry basis with a weight recovery of 38.26 percent was produced by the application of these methods in combination. The presence of rare earth elements in clay minerals accompanying coal in coal deposits has been identified in many studies conducted by different researchers. The recovery of these strategically important elements constitutes the second part of the doctoral thesis study. In this part of the research, studies have been carried out for the recovery of some rare earth elements from synthetically prepared rare earth element containing clay minerals. In the tests for the recovery of rare earth elements, four different clay samples were studied, and rare earth elements were obtained in yields reaching 80 percent using different solvents.

Keywords: Coal, flotation, atmospheric / autoclave leaching, rare earth elements, ion exchange leaching

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	x
TABLolar LİSTESİ.....	xv
BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....	1
1.1 Kömürlerin Oluşumu ve Kimyasal Yapısı	2
1.1.1 Kömürde İstenmeyen İçerikler	7
1.1.2 Kömürlerin Sınıflandırılması.....	11
1.1.2.1 Taş Kömürü.....	12
1.2 Temiz Kömür Çalışmalarının Önemi ve Eldesinde Kullanılan Yöntemler.....	14
1.2.1 Flotasyon.....	15
1.2.1.1 Kömür Flotasyonu.....	18
1.2.3 Liç	26
1.2.3.1 Asit Liçi.....	30
1.2.3.2 Kostik Liç.....	31
1.2.3.3 İyon Değişim Liçi	32
1.3 Kömür Artıklarından Nadir Toprak Elementi (NTE) Eldesi.....	33
1.3.1 Araştırmanın Amacı.....	35
1.3.2 Araştırmanın Getireceği Yenilikler	36
BÖLÜM İKİ- MALZEME VE YÖNTEM.....	42
2.1 Malzeme	42
2.1.1 Karakterizasyon Çalışmaları.....	43

2.2 Yöntem	46
BÖLÜM ÜÇ- DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	49
3.1 Kömür Örneklerinin Hazırlanması	49
3.1.1 Kırma	49
3.1.2 Öğütme.....	49
3.2 Kömür Flotasyonu	50
3.2.1 Katı Oranının Flotasyon Üzerindeki Etkisi	52
3.2.2 Toplayıcı-Köpürtücü Miktarı Belirleme Deneyleri	53
3.2.3 Bastırıcı Miktarı Belirleme Deneyleri	56
3.3 Flotasyon Devre Tertibinin Yanabilir Verim ve Kül Değeri Üzerindeki Etkisi ...	60
3.3 Liç Testleri.....	62
3.3.1 Kaba Flotasyon Konsantresine Uygulanan Kostik Liç Deneyleri	64
3.3.1.1 Sabit Katı Oranı ve Sıcaklık Değerlerinde Molarite Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi.....	66
3.3.1.2 Sabit Katı Oranı ve Molarite Değerlerinde Sıcaklık Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi.....	72
3.3.1.3 Sabit Sıcaklık ve Molarite Değerlerinde Katı Oranı Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi.....	78
3.3.1.4 Sabit Sıcaklık, Katı Oranı ve Molarite Değerlerinde Tane Boyut Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi	85
3.3.1.5 Sabit Sıcaklık, Katı Oranı, Tane Boyutu ve Molarite Değerlerinde Liç Süresinin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisi.....	86
3.3.2 Kaba Flotasyon + Kostik Liç Sonucu Elde Edilen Konsantreye Uygulanan Asit Liçi Deneyleri.....	89
3.3.3 Besleme Malına Uygulanan Kostik Liç ve Kostik Liç Konsantresine Uygulanan Asit Liç Denemeleri.....	91
3.3.4 Kaba Flotasyon Konsantresine Uygulanan Asit Liç + Kostik Liç Deneyleri	92

3.3.4.1 Sabit Sıcaklık, Tane Boyutu ve Katı Oranı Değerlerinde HCl Molarite Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi.....	93
3.3.4.2 Sabit Molarite, Tane Boyutu ve Katı Oranı Değerlerinde Sıcaklık Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi	95
3.3.4.3 Sabit Molarite, Tane Boyutu, Sıcaklık ve Katı Oranı Değerlerinde Liç Süresinin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi	97
3.3.4.4 Sabit Sıcaklık, Tane Boyutu ve Katı Oranı Değerlerinde NaOH Molarite Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi	98
3.3.5 Flotasyon Konsantresine Uygulanan Atmosferik Asit Liçi Sonrası Liç Konsantresine Uygulanan Otoklavda NaOH Liçi Deneyleri	100
3.3.5.1 Sabit Sıcaklık, Tane Boyutu ve Katı Oranı Değerlerinde NaOH Molarite Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi	100
3.3.5.2 Sabit Molarite, Tane Boyutu ve Katı Oranı Değerlerinde Sıcaklık Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi	102
3.3.5.3 Sabit Molarite, Tane Boyutu, Sıcaklık ve Katı Oranı Değerlerinde Liç Süresinin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi ..	104
3.4 Kömür Artıklarının Değerlendirilmesi	106
3.4.1 Suni Kil Numunelerinin Hazırlanması	106
3.4.2 İyon Değişim Liç Testlerinde Kullanılan Orjinal Çözücüler.....	117
3.4.2.1 Ammonium Sulfate Kullanılarak Gerçekleştirilen İyon Değişim Liçi	117
3.4.2.2 Dodecylamine Hydrochloride Kullanılarak Gerçekleştirilen İyon Değişim Liçi	120
3.4.2.3 Aminomethylpropanol Kullanılarak Gerçekleştirilen İyon Değişim Liçi	122
3.4.2.4 Hexadecyltrimethyammoniumchloride Kullanılarak Gerçekleştirilen İyon Değişim Liçi.....	125
3.4.3 İyon Değişim Liçinde Fe Etkisinin İncelenmesi.....	127

BÖLÜM DÖRT- SONUÇ VE DEĞERLENDİRME	133
---	------------

KAYNAKLAR.....	140
-----------------------	------------

EKLER.....	155
-------------------	------------

EK-1: -45µm Öğütme Sonrası Tane Boyut Dağılımı.....	155
EK-2: Nihai Kömür Konsantresi Major Elementler Analizi	156
EK-3: Nihai Kömür Konsantresi Elementel Analiz Sonuçları.....	157
EK-4: Nihai Kömür Konsantresi Elementel Analiz Sonuçları.....	158
EK-5 Sabit Katı Oranı ve Sıcaklık Değerlerinde Molarite Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi.....	159
EK-6 Sabit Katı Oranı ve Molarite Değerlerinde Sıcaklık Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi.....	164
EK-7 Sabit Sıcaklık ve Molarite Değerlerinde Katı Oranı Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi.....	169
EK-8 Sabit Sıcaklık, Tane Boyutu ve Katı Oranı Değerlerince HCl Molarite Değişiminin Kül- Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi.....	174
EK-9 Sabit Molarite, Tane Boyutu ve Katı Oranı Değerlerinde Sıcaklık Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi.....	176
EK-10 Sabit Molarite, Tane Boyutu ve Katı Oranı Değerlerinde NaOH Molarite Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi.....	178
EK-11 Sabit Molarite, Tane Boyutu ve Katı Oranı Değerlerinde Sıcaklık Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi.....	180

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 Turbadan taşkömürüne geçiş aşamaları	3
Şekil 1.2 Basınç, ısı ve zaman etkisiyle artan kömür dereceleri	4
Şekil 1.3 Kahverengi kömür ve linyit oluşumunda gerçekleşen reaksiyonlar	5
Şekil 1.4 Düşük bitümlü kömürün oluşumunda gerçekleşen reaksiyonlar	5
Şekil 1.5 Linyitin kömürleşme reaksiyonları	5
Şekil 1.6 Linyitik yapıların bitümlü kömür yapılarına dönüştürülme reaksiyonları.....	6
Şekil 1.7 Kömürleşme sürecinin şematik gösterimi.....	6
Şekil 1.8 Türkiye’de yakıt olarak kullanılan birincil enerji kaynaklarının oransal dağılımı	14
Şekil 1.9 Mekanik bir yüzdürme hücresindeki flotasyon ilkesi	16
Şekil 1.10 (a) Köpüğe bağlı parçacık ve (b) temas açısı ve yüzey gerilim kuvvetlerinin klasik gösterimi	16
Şekil 1.11 Kil minerallerinde bulunan nadir toprak elementlerinin (NTE^{3+}) potansiyel adsorpsiyon mekanizması.....	40
Şekil 2.1 Kozlu lavvarı akım şeması.....	43
Şekil 2.2 Besleme malı elek analizi kümülatif elek altı eğrisi	45
Şekil 2.3 Besleme malı XRD sonuçları.....	46
Şekil 2.4 Deneysel çalışmalar akım şeması	48
Şekil 3.1 Yaş öğütme test sonuçları	50
Şekil 3.2 Katı oranının flotasyon üzerindeki etkisi	53
Şekil 3.3 1000 g/t Na_2SiO_3 , 20 g/t Aerofroth 70 kullanımında farklı gazyağı miktarlarının flotasyona etkisi.....	54
Şekil 3.4 1000 g/t Na_2SiO_3 , 50 g/t Aerofroth 70 kullanımında farklı gazyağı miktarlarının flotasyona etkisi.....	54
Şekil 3.5 1000 g/t Na_2SiO_3 , 80 g/t Aerofroth 70 kullanımında farklı gazyağı miktarlarının flotasyona etkisi.....	55

Şekil 3.6 300g/t Gazyağı, 20 g/t Aerofroth 70 ve farklı miktarlarda Na_2SiO_3 kullanımının flotasyona etkisi.....	56
Şekil 3.7 550 g/t Gazyağı, 20 g/t Aerofroth 70 ve farklı miktarlarda Na_2SiO_3 kullanımının flotasyona etkisi.....	57
Şekil 3.9 Flotasyon konsantre ve artık XRD analiz sonuçları.....	60
Şekil 3.8 Temizleme-süpürme işlemlerini kapsayan flotasyon testleri akım şeması.....	61
Şekil 3.10 Atmosferik liç düzeneği	63
Şekil 3.11 40°C sıcaklık ve %5-10-15 katı oranında molarite değişiminin %kül değerine etkisi	66
Şekil 3.12 40°C sıcaklık ve %5-10-15 katı oranında molarite değişiminin %kül atma başarısına etkisi	67
Şekil 3.13 60°C sıcaklık ve %5-10-15 katı oranında molarite değişiminin %kül değerine etkisi	68
Şekil 3.14 60°C sıcaklık ve %5-10-15 katı oranında molarite değişiminin %kül atma başarısına etkisi	68
Şekil 3.15 80°C sıcaklık ve %5-10-15 katı oranında molarite değişiminin %kül değerine etkisi	69
Şekil 3.16 80°C sıcaklık ve %5-10-15 katı oranında molarite değişiminin %kül atma başarısına etkisi	70
Şekil 3.17 40-60-80 °C sıcaklıkta %5-10-15 katı oranında molarite değişiminin %kül değerine etkisi	71
Şekil 3.18 40-60-80 °C sıcaklıkta %5-10-15 katı oranında molarite değişiminin %kül atma başarısına etkisi	71
Şekil 3.18 1M NaOH %5-10-15 katı oranında sıcaklık değişiminin % kül değerine etkisi	73
Şekil 3.19 1M NaOH %5-10-15 katı oranında sıcaklık değişiminin % kül atma başarısı üzerine etkisi	73
Şekil 3.20 2,5M NaOH %5-10-15 katı oranında sıcaklık değişiminin % kül değerine etkisi	74

Şekil 3.21 2,5M NaOH %5-10-15 katı oranında sıcaklık değişiminin % kül atma başarısı üzerine etkisi	75
Şekil 3.22 4M NaOH %5-10-15 katı oranında sıcaklık değişiminin % kül değerine etkisi	76
Şekil 3.23 4M NaOH %5-10-15 katı oranında sıcaklık değişiminin % kül atma başarısı üzerine etkisi	76
Şekil 3.24 1-2,5-4M NaOH %5-10-15 katı oranında sıcaklık değişiminin % kül değerine etkisi	77
Şekil 3.25 1-2,5-4M NaOH %5-10-15 katı oranında sıcaklık değişiminin % kül atma başarısı üzerine etkisi	78
Şekil 3.26 40°C sıcaklık 1/2,5/4M NaOH kullanımında katı oranındaki değişimin %kül değerine etkisi	79
Şekil 3.27 40°C sıcaklık 1/2,5/4M NaOH kullanımında katı oranındaki değişimin %kül atma başarısı üzerine etkisi	80
Şekil 3.28 60 °C sıcaklık 1/2,5/4M NaOH kullanımında katı oranındaki değişimin %kül değerine etkisi	81
Şekil 3.29 60 °C sıcaklık 1/2,5/4M NaOH kullanımında katı oranındaki değişimin %kül atma başarısı üzerine etkisi	81
Şekil 3.30 80 °C sıcaklık 1/2,5/4M NaOH kullanımında katı oranındaki değişimin %kül değerine etkisi	82
Şekil 3.31 80 °C sıcaklık 1/2,5/4M NaOH kullanımında oranındaki değişimin %kül atma başarısı üzerine etkisi	83
Şekil 3.32 40-60-80 °C sıcaklık 1/2,5/4M NaOH kullanımında katı oranındaki değişimin %kül değerine etkisi	84
Şekil 3.33 40-60-80 °C sıcaklık 1/2,5/4M NaOH kullanımında katı oranındaki değişimin %kül atma başarısı üzerine etkisi	84
Şekil 3.34 4 M NaOH 80°C sıcaklık %15 katı oranında tane boyutunun %kül değerine etkisi.....	85
Şekil 3.35 4 M NaOH 80°C sıcaklık %15 katı oranında zamanın etkisi.....	87

Şekil 3.36 NaOH liçi konsantresine ve bu konsantreye uygulanan HCl liçinin konsantre XRD sonuçları.....	92
Şekil 3.37 40-60-80°C %5 katı oranında molaritedeki değişimin %kül değerine etkisi..	94
Şekil 3.38 40-60-80°C %5 katı oranında molarite değişimin %kül atma başarısına etkisi	94
Şekil 3.39 2-4-6M HCl %5 katı oranında sıcaklık değişiminin %kül değerine etkisi	95
Şekil 3.40 2-4-6M HCl %5 katı oranında sıcaklık değişiminin %kül atma başarısına etkisi	96
Şekil 3.41 80 °C sıcaklık 2M HCl ve %5 katı oranında zaman etkisi	97
Şekil 3.42 80 °C sıcaklık %5 katı oranında NaOH molarite etkisi.....	99
Şekil 3.43 %5 katı oranında 130-180-220°C sıcaklıkta molarite değişiminin %kül değerine etkisi	101
Şekil 3.44 %5 katı oranında 130-180-220°C sıcaklıkta molarite değişimin %kül atma başarısı üzerine etkisi.....	101
Şekil 3.45 0,5-1-2,5-4M NaOH kullanımında sıcaklık değişimin %kül değerine etkisi	102
Şekil 3.46 0,5-1-2,5-4M NaOH kullanımında sıcaklık değişiminin %kül atma başarısına etkisi	103
Şekil 3.47 1 M NaOH, %5 katı oranı ve 180 °C liç şartlarında zaman etkisi	105
Şekil 3.48 25°C sıcaklık ve 1 saat karıştırma süresinde pH etkisi (Kaolin).....	107
Şekil 3.49 25°C sıcaklık ve 24 saat karıştırma süresinde pH etkisi (Kaolin).....	107
Şekil 3.50 25°C sıcaklık ve 48 saat karıştırma süresinde pH etkisi (Kaolin).....	108
Şekil 3.51 pH 8’de ve 24 saat karıştırma süresinde sıcaklık etkisi (Kaolin).....	109
Şekil 3.52 pH 9’da ve 24 saat karıştırma süresinde sıcaklık etkisi (Kaolin).....	109
Şekil 3.53 pH 10’da ve 24 saat karıştırma süresinde sıcaklık etkisi (Kaolin).....	110
Şekil 3.55 pH 12’de ve 24 saat karıştırma süresinde sıcaklık etkisi (Kaolin).....	111
Şekil 3.56 25°C sıcaklık ve pH 10’da karıştırma süresinin etkisi (Montmorillonit).....	112
Şekil 3.57 25°C sıcaklık ve 24 saat karıştırma süresinde pH etkisi (Montmorillonit)...	113
Şekil 3.58 pH 10 ve 24 saat karıştırma süresinde sıcaklık etkisi (Montmorillonit).....	113
Şekil 3.59 25°C sıcaklık ve pH 10’da karıştırma süresinin etkisi (İllit).....	114
Şekil 3.60 25°C sıcaklık ve 24 saat karıştırma süresinde pH etkisi (İllit).....	115

Şekil 3.61 pH 10 ve 24 saat karıştırma süresinde sıcaklık etkisi (İllit).....	115
Şekil 3.62 25 °C sıcaklık ve 24 saat karıştırma süresinde pH etkisi (Georgia Kaolin) ..	116
Şekil 3.63 (NH ₄) ₂ SO ₄ Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Kaolin)	118
Şekil 3.64 (NH ₄) ₂ SO ₄ Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Montmorillonit) ..	118
Şekil 3.65 (NH ₄) ₂ SO ₄ Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (İllit)	119
Şekil 3.66 (NH ₄) ₂ SO ₄ Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Georgia kaolin) ...	119
Şekil 3.67 DAH Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Kaolin)	120
Şekil 3.68 DAH Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Montmorillonit)	121
Şekil 3.69 DAH Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (İllit)	121
Şekil 3.70 DAH Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Georgia Kaolin)	122
Şekil 3.71 AMP Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Kaolin)	123
Şekil 3.72 AMP Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Montmorillonit)	123
Şekil 3.73 AMP Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (İllit)	124
Şekil 3.74 AMP Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Georgia Kaolin)	124
Şekil 3.75 pH 5 ve 25°C sıcaklıkta 0,5M AS liçi uygulamasında FeCl ₃ konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Georgia Kaolin)	128
Şekil 3.76 Fe-H ₂ O'in pH-Eh diagramı	129
Şekil 3.77 Ce-H ₂ O'in Eh-pH diagramı	130
Şekil 3.78 Demir içeren suni kil numunesine uygulanan dört farklı liç sonucu	131

TABLÖLER LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1.1 Kömürde bulunan mineral grupları, yaygın mineraller ve bulunma sıklığı.....	9
Tablo 1.2 Türkiye Taşkömürü Kullanım Alanları (x1000 t).....	14
Tablo 1.3 Nadir toprak elementleri ve kullanım alanları	34
Tablo 1.4 NE^{3+} iyonlarının yarıçapları ile atom sayısı arasındaki ilişki	38
Tablo 2.1 Besleme malı analiz sonuçları	44
Tablo 2.2 Besleme malı kömür külü kimyasal analiz sonuçları	44
Tablo 2.3 Besleme malı elek analizi sonuçları.....	45
Tablo 3.1 Reaktif türleri ve miktarları	51
Tablo 3.2 Optimum şartlar altında üretilen kaba flotasyon konsantresi kül/kalori değerleri	58
Tablo 3.3 Kaba flotasyon konsantresi ve artığı kömür külü full kimyasal analiz sonuçları	58
Tablo 3.4 Kaba flotasyon nihai konsantresine uygulanan kömür analiz sonuçları	59
Tablo 3.5 Kaba flotasyon nihai artığına uygulanan kömür analiz sonuçları.....	59
Tablo 3.6 Temizleme-süpürme flotasyonu deney sonuçları	62
Tablo 3.7 Kaba flotasyon konsantresine uygulanan kostik liç parametreleri	65
Tablo 3.8 Farklı molarite, sıcaklık ve katı oranlarında yapılan kostik liç sonrası konsantre kül-verim değerleri	88
Tablo 3.9 Maksimum molarite/sıcaklık ve minimum molarite/sıcaklık asit liç sonuçları	89
Tablo 3.10 6M HCl 80 °C sıcaklıkta katı oranı etkisi	90
Tablo 3.11 6M HCl 80 °C sıcaklık ve %5 katı oranında liç süresinin etkisi	90
Tablo 3.12 80 °C sıcaklık 4M kostik liç ve konsantreye uygulanan 6M asit liç sonuçları	91
Tablo 3.13 80 °C sıcaklık 6M asit liç ve bu konsantreye uygulanan 4M kostik liç sonuçları.....	93
Tablo 3.14 Farklı molarite, sıcaklık ve liç süresinde yapılan asit liç sonrası konsantre kül-verim değerleri	98

Tablo 3.15 Uygulanan işlemler sonucu elde edilen konsantre değerleri.....	105
Tablo 3.16 Kaolin besleme malı numunesi ICP/MS sonuçları	107
Tablo 3.17 Montmorillonit besleme malı ICP/MS sonuçları	111
Tablo 3.18 İllit Besleme malı ICP/MS sonuçları	114
Tablo 3.19 Georgia Kaolini besleme malı ICP/MS sonuçları.....	116
Tablo 3.20 Testlerde kullanılan çözücülerin listesi.....	117
Tablo 3.21 HTAC Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Kaolin)	125
Tablo 3.22 HTAC Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Montmorillonit).....	125
Tablo 3.23 HTAC Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (İllit).....	126
Tablo 3.24 HTAC Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Georgia Kaolin).....	126

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Enerji, ekonomik gelişme bakımından oldukça önemli olmasının yanında insan yaşam kalitesi açısından vazgeçilmezdir. Yaşam standartlarının yükselmesi sonucunda da enerji talebi yükselmektedir. Bu gereksinim sonucunda yirmi birinci yüzyılda enerji sektörü pek çok sorunla karşı karşıya kalmaktadır. Gelişmiş ülkeler enerji kaynaklarında çeşitliliğe yönelirken, ekonomik gelişmeler sonucunda dünya enerji ihtiyacı hızla artmaktadır. Bu nedenle enerjiye olan ihtiyacın karşılanması açısından dünya genelindeki hiçbir enerji kaynağının özellikle rezervi oldukça fazla olan kömürün gözardı edilmesi olanaksızdır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının ihtiyacı karşılamadaki rolünün önemi bilinmekle beraber bu kaynakların kullanımının geliştirilmesi için süreç içerisinde uygulama kısmında ve kaynakların ekonomikliği açısından problemler yer almaktadır. Bu nedenle diğer yakıtlar ve elektrik üretiminde oldukça önemli yeri olan kömür gelecekte de mühim bir yere sahip olacaktır.

Dünya fosil kaynaklı enerji kaynaklarının tükenme ömürlerine bakıldığında petrol 40-50 yıl, doğal gaz 50-60 yıl, kömür 100-120 yıl olarak görülmektedir. Rezervlerinin çokluğu yanında, kömürün geniş bir coğrafyaya yayılmış 50 den fazla ülkede üretiliyor olması, kömür kaynaklarının, petrol ve doğal gaza nazaran, politik ve yönetim açısından daha istikrarlı bölgelerde yer alması ve üretiliyor olması kömüre hammadde olarak ayrı bir önem katmaktadır. Bilindiği gibi belirli oranda kül ve diğer empürüteler içeren kömürlerin temizlenmesi, nispeten temiz kömürlerin temizlenmesine göre 3-4 misli daha pahalı olmasına karşın, rezervleri büyük ve madencilik faaliyetlerinin maliyeti oldukça düşüktür. Bu nedenle bu tipteki kömürlerin daha değerli olması ancak çok daha temiz bir yakıt haline gelmesi ile mümkün olmaktadır.

Kömürlerin uygun yöntemlerle külden ve kükürttten arındırılması hem enerji üretiminde güvenli ve verimli şekilde kullanılması hem de ülke ekonomisine katkı sağlaması açısından önemlidir. Enerji üretiminde kullanılan kömürün gaz tribününde

doğrudan yakılması sonucunda CO₂ emisyonu yükselmekte buna karşın üretilen enerji de aynı oranda düşük olmaktadır. Bu nedenle kömürlerin gaz tribününde yakılmadan önce kül oranının (mineral madde içeriğinin) önemli ölçüde düşürülmüş olması gerekmektedir. Kömürden mineral maddenin uzaklaştırılması hem tribün balataalarında erozyon ve korozyonun önlenmesini sağlamakta hem de yakma sonucu oluşan gazlarda emisyon düşürücü işlemlerin uygulanması zorunluluğunu ortadan kaldırmaktadır.

Global bir sorun olan enerji tüketimi ve bu enerjinin temini konusunda birçok çevre alternatif enerji kaynaklarına yönelmiş durumdadır. Fosil sıvı yakıtların rezervinin zamanla tükenerek olması bunun yerine yakıt olarak kullanılan kimi malzemelerin, iyileştirme yoluyla daha verimli bir şekilde ve daha geniş faaliyet alanlarında kullanılmasını zorunlu kılmıştır. Uzun yıllardır devam eden kömürden yakıt üretimi çalışmalarında kömür/su ve kömür/sıvı yakıt karışımları, içten yanmalı motor ve elektrik santrallerinde denenmiş ve ümit verici sonuçlara ulaşılmıştır.

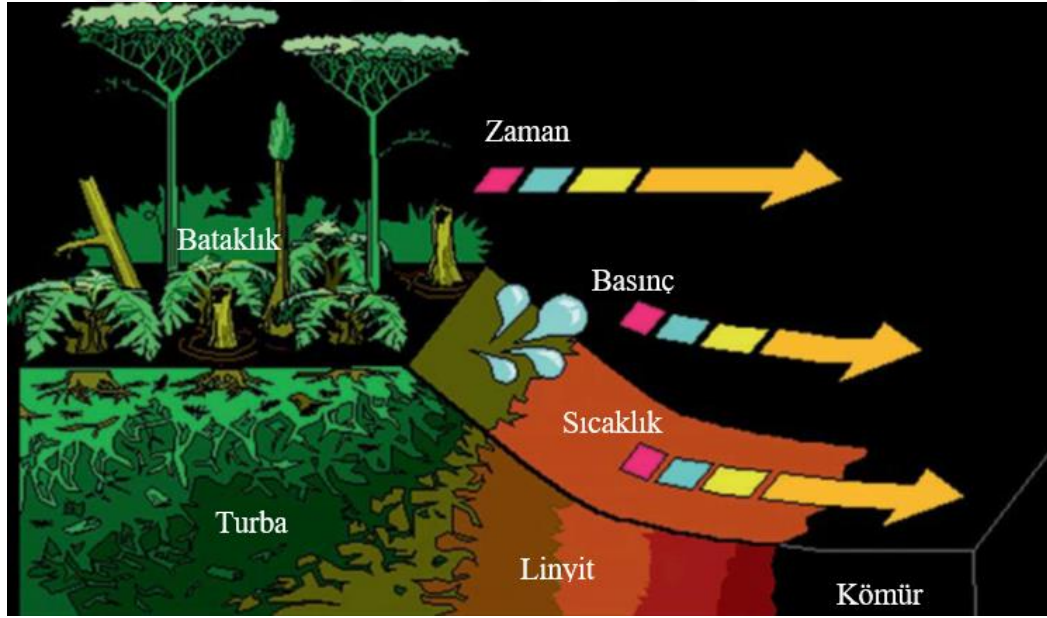
1.1 Kömürlerin Oluşumu ve Kimyasal Yapısı

Kömür hem organik hem de inorganik maddeler dahil olmak üzere karışık bileşimlere sahip katı bir yakıttır (Carpenter, 1995). Yanıcı organik bileşikler bulunduran, doğal hali ile veya birtakım işlemlerden geçtikten sonra yakacak olarak yararlanılabilen kayalara mineral yakıtlar adı verilmektedir (Önal ve Ateşok,1994). Jeolojik devirlerden kalan bitkilerin, alglerin ve sporların biyolojik ve jeotermal bozunması sonucu oluşan heterojen ve kompleks bir materyal olarak açıklanmaktadır. Oluşum sürecinde ilk ürün olarak hümitik asitlerin oluşumu ile başlayan döngüyü zamanla hümitik asitlerin değişimi ile birlikte turba, linyit, alt bitümlü kömür, bitümlü kömür ve antrasit izlemektedir (Mott,1949).

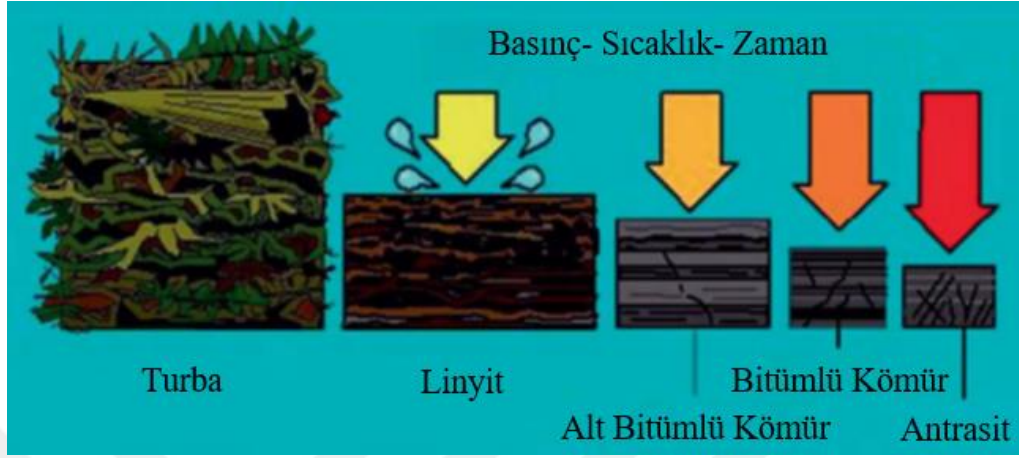
Kömür oluşumu biyokimyasal ve jeokimyasal adımlar ile gerçekleşmektedir. İlk ürün biyokimyasal basamakta bitkilerde bulunan maddelerin bakteri faaliyetleri sonucunda hidroliz, oksitlenme, indirgenme gibi bozunmalarla birlikte oluşmaktadır. Bu basamakta turba oluşumu sırasında ilk olarak organik maddelerden hümitik asitler oluşmaktadır.

Hümik asitlerin asidik yapısını kaybetmesi sonucu ise hüminler meydana gelmektedir. Hümin ve bitki yapılarındaki madde bozunmaları ile oluşan organik maddeye ise turba adı verilmektedir.

Jeokimyasal adımda ise kömürleşme sürecindeki farklılıklar basınç ve sıcaklık etkisiyle gerçekleşmekte ve buna kömürleşme derecesi (rank) denilmektedir. Şekil 1.1’de belirtildiği üzere kömür metamorfizmasına temelde etki eden basınç ve sıcaklık kömürleşme sürecinde zamandan daha etkili olmakta ve derinliğin bir fonksiyonu olarak artmaktadır. Kömürleşmedeki ilk aşama Şekil 1.2’de gösterildiği gibi sedimenter tabaka ağırlığına bağlı olarak suyun kömür bünyesinden uzaklaşması ile başlamaktadır.

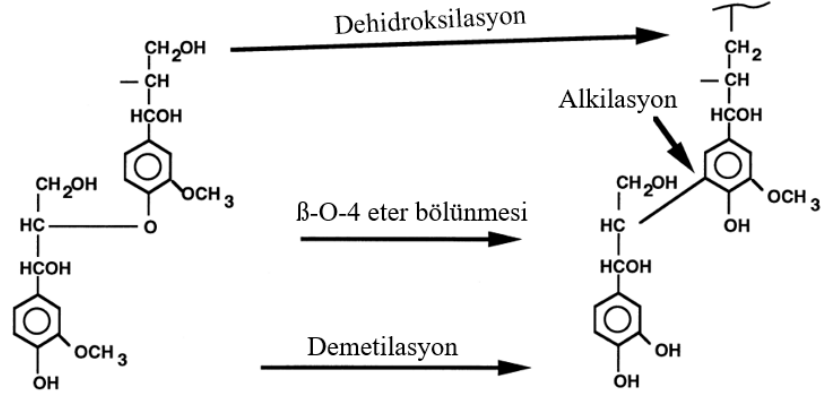


Şekil 1.1 Turbadan taşkömürüne geçiş aşamaları (UKY, 2018)

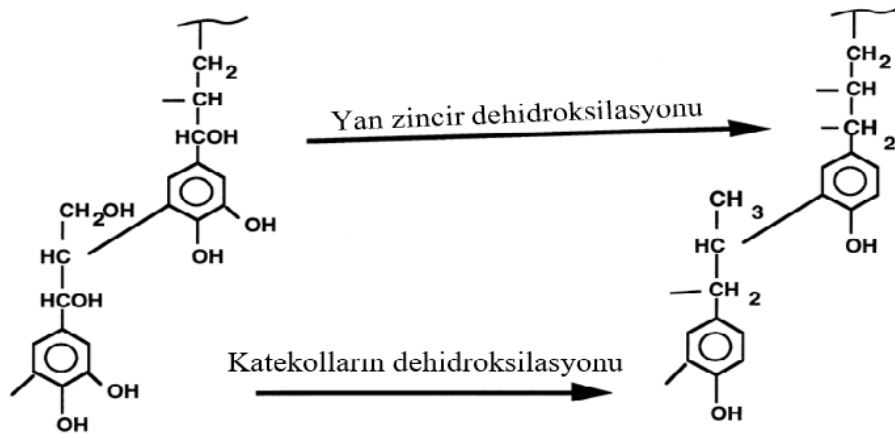


Şekil 1.2 Basınç, ısı ve zaman etkisiyle artan kömür dereceleri (UKY,2018)

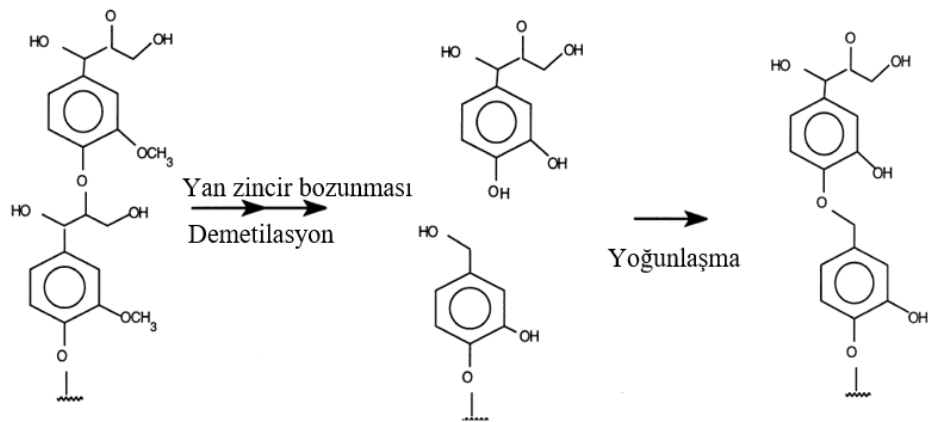
Kömür makromolekülleri bitkilerdeki biopolimerlerin alterasyonu sonucu oluşmaktadır (Hatcher ve Clifford, 1997). Dehidroksilasyon, eter bölünmesi ve demetilasyon ligninden kahverengi kömür ve linyitin üretilmesi için önerilen mekanizmaların başında gelmektedir. Alkali yan zincirlerin kırılması ve yoğunlaşma tepkimeleri aromatik karakterlerin artmasına neden olmaktadır. Bitümlü kömür derecesine kadar olan kömürleşme yan zincir karbonlarının kaybıyla birlikte polisiklik aromatik halka yapıları oluşturmak için pirolitik yoğunlaşma yoluyla oksijen içeriğinin azalması sonucu gerçekleşmektedir (M. Teichmuller ve R. Teichmuller, 1967). Jeokimyasal kömürleşme derecesi ile kömür yapısında bulunan karbon oranı artmakta fakat oksijen ve hidrojen oranı azalmaktadır. Bu durum, kömürün kimyasal aktifliğini düşürmektedir (Mott,1949; Hessley ve diğer., 1986). Hümik yapılar aromatik yapılara dönüşmekte ve alkali zincirler karbondioksit ve metan formlarına ayrılmaktadır (M. Teichmuller ve R. Teichmuller, 1967).



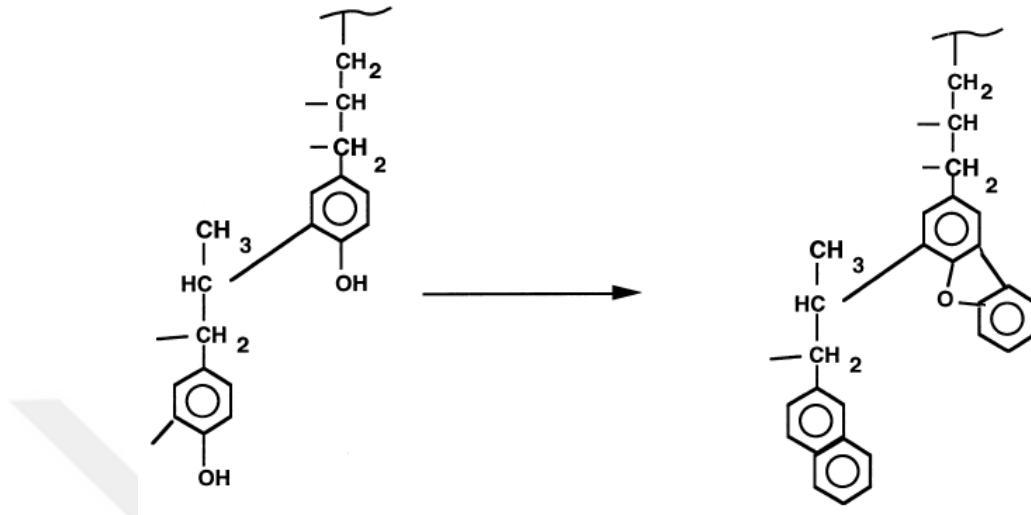
Şekil 1.3 Kahverengi kömür ve linyit oluşumunda gerçekleşen reaksiyonlar (Bergen ve diğer., 1994)



Şekil 1.4 Düşük bitümlü kömürün oluşumunda gerçekleşen reaksiyonlar (Bergen ve diğer., 1994)

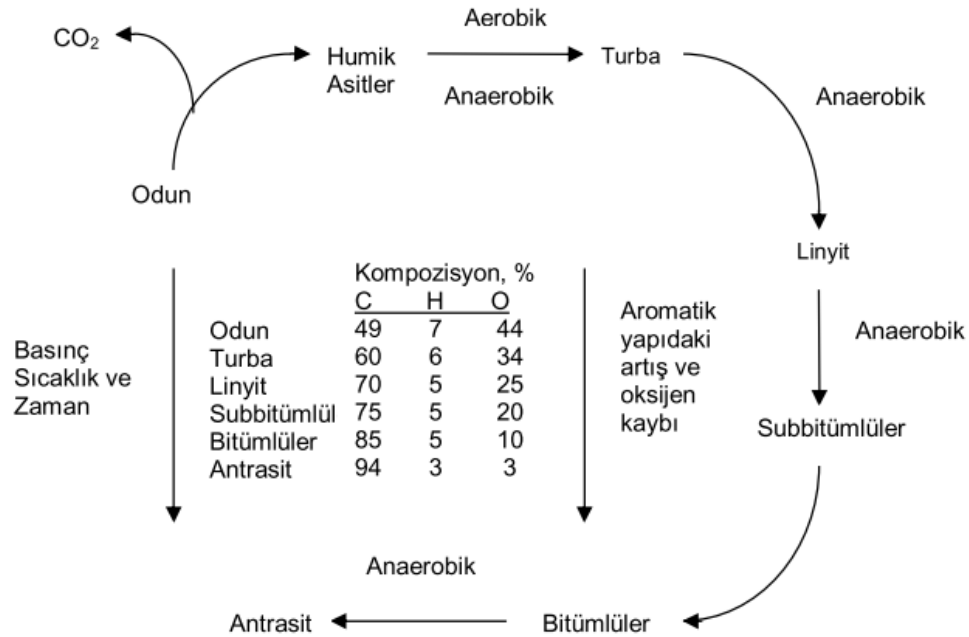


Şekil 1.5 Linyitin kömürleşme reaksiyonları (Bergen ve diğer., 1994)



Şekil 1.6 Linyitik yapıların bitümlü kömür yapılarına dönüştürülme reaksiyonları (Bergen ve diğer., 1994)

Kömürleşme süreci Şekil 1.7’de şematik olarak belirtilmektedir (Speight, 2012).



Şekil 1.7 Kömürleşme sürecinin şematik gösterimi (Speight, 2012)

Şekil 1.7’de gösterildiği üzere bitkisel maddeler ya da bitki parçaları, uygun bataklık ortamlarında birikip çökmekte ve jeolojik etmenlerle birlikte yeraltına gömülmektedir. Bu organik kütleler yer altına gömüldükten sonra ilk olarak basınç şartları daha sonra ise ortamın ısısal şartlarından etkilenmektedir. Sıcaklık ve basınç etkisi ile organik madde bünyesinde fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelmektedir. Turba aşamasından taşkömürüne kadar ortamdan sırasıyla su ve su buharı, CO₂, oksijen uzaklaşmakta antrasit aşamasında ise hidrojen madde bünyesini terk etmektedir.

Kömür kimyasal olarak, makromoleküler ağ yapısında oksijen, sülfür, azot gibi hetero atomları, pirit, silikon alüminat gibi inorganik bileşenleri ve dağılmış serbest molekülleri içeren poliaromatik hidrokarbon olarak tanımlanmaktadır (Chen, ve diğer., 2011). Bileşiminde ayrıca FeO, S, Al, CaCO₃, Si ve H bulunmaktadır. Kömürler hem oluşum zamanları hem de bileşimlerindeki karbon miktarı yönünden birbirinden ayrılmaktadır. Oluşumları eski olan kömürlerin ısıtma değeri de aynı oranda yüksek olmaktadır. Organik bir madde olan kömür yapısında karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürtü belirli oranlarda içermektedir. Kömürün karbon iskeleti ve bu iskelete atomların nasıl bağlandığı kömürlerin sınıflandırılmasında önem taşımaktadır. Kömür içerisindeki molekül çeşitleri, bu moleküllerin büyüklükleri, ağırlıkları ve moleküllerin ısı, katalizör ve çözücüyle nasıl reaksiyona girdiği bir diğer önemli unsur olmaktadır. Aromatik heterosiklik yapılarda bulunan kömür içerisindeki azot, pirolik şekilde beş halkalı ve piridinik şekilde altı halkalı yapılar olarak bulunmaktadır. (Van Krevelen, 1961; Berkowitz, 1985; Given, 1984; Burchill ve Welch, 1989).

1.1.1 Kömürde İstenmeyen İçerikler

Mineral maddeler kömürün kullanımı ve yakılması açısından önemlidir. Kömür bünyesindeki istenmeyen elementler, bileşikler ve minerallerin uzaklaştırılmaması yanma sırasında verimliliği etkileyen fazla miktarda uçucu kül ve taban külü oluşturmalarının yanı sıra mineral madde içeriği fazla olan kömür enerji santrallerinde kullanıldığında hava

kirliliğine sebep olmaktadır (Brownfield ve diğer., 2005). Kömürdeki kül oranı yakma öncesinde azaltılmalı ve kömürden tamamen uzaklaştırılmalıdır (Cowry, 1963).

Kömür bünyesinde kül oranı arttıkça;

- Kömürün yanması zorlaşmakta ve belirli bir kül oranından sonra yanma işlemi durmaktadır.
- Kömür yanıcı madde oranı azalmakta ve bunun sonucunda kömürün ısı değeri düşmektedir.
- Reaktörlerin kapasiteleri düşmektedir.
- Yüksek fırında fazla kok kullanılması gereksinimi ortaya çıkmaktadır.
- Nakliye giderleri artmaktadır.

Kömür içerisinde büyük çoğunluğu eser miktarda olan 76 element ve 120'den fazla inorganik bileşik bulunmaktadır (Schweinfurth ve Finkelman, 2003). İz elementlerin konsantrasyonu mg/l olarak ölçülmekte ve çok yaygın olmamakla birlikte gümüş, çinko veya germanyum gibi elementler kömür yataklarından konsantre olarak üretilmektedir. Bu durum kömür rezervlerinin değerini arttırmaktadır (Finkelman ve Brown, 1991). Bununla birlikte, arsenik, civa, kurşun, krom, selenyum, kobalt gibi iz elementler eser miktardan fazla konsantre edilir ve kömür yanabilir kısmından temizlenmez ise çevresel açıdan tehlike oluşturmaktadırlar (Schweinfurth ve Finkelman, 2003). Kömür, iz elementlerin yanında yüzün üzerinde mineral içermektedir ve en yaygın olanları silikatlar, karbonatlar, kil mineralleri ve alimünosilikatlar olmakla birlikte nadir olarak da sülfidler, sülfatlar ve fosfat mineralleri kömür bünyesinde görülen mineral maddelerdir (Ateşok, 2004; Laskowski, 2006; Speight, 2005). Kömürde bulunan mineral grupları, yapısında bulunan yaygın mineraller ve bulunma sıklığı Tablo 1.1'de belirtilmiştir. Kömür yapısında bulunan en yaygın mineraller kuvarz, kil ve feldispat gibi silikat grubu mineraller olmakla beraber karbonatlar ve sülfatlar da kömür yapısında yaygın olarak görülmektedir.

Tablo 1.1 Kömürde bulunan mineral grupları, yaygın mineraller ve bulunma sıklığı (Flores, 2014)

Mineral Grubu	Yaygın Mineraller	Bulunma Sıklığı
Silikatlar	Kuvartz, killer (kaolinit, illit, smektit, klorit) feldispatlar (ortoklaz, plajioklaz)	Oldukça yaygın
Karbonatlar	Kalsit, dolomit, siderit	Yaygın
Sülfidler	Pirit, markasit, sfalerit	Nadir
Sülfatlar	Anhidrit, barit, alçı taşı	Yaygın
Fosfatlar	Apatit, krandalit, goyasit, monazit	Nadir
Diğer	Ağır mineraller (anataz, rutil, zirkon)	Nadir

Kömür yapısında kükürt içeren mineraller, sülfürlü ve sülfatlı mineraller olarak iki şekilde bulunmaktadır. Kömür içerisinde yaygın olarak bulunan kükürt mineralleri pirit, markasit, melnikovit (jel pirit) ve kalkopiritlerdir. Kükürtlü mineraller kömürleşmenin hem ilk hem de jeokimyasal evresinde kristalleşebilmektedir. Biyokimyasal evrede kükürt bakterilerinin etkinliği nedeniyle organik maddedeki kükürtün bir kısmı serbest kalmakta ve diğer anorganik katyonlarla birleşerek demir sülfürlü hidrat bileşiklere; sonraki evrelerde ise dehidrasyon sonucu pirit markasit gibi kükürtlü minerallere dönüşmektedir (Palmer, 1994).

Kömür yapısında bulunan kükürt organik ve inorganik kükürt olarak iki farklı şekilde yer almaktadır. Genellikle inorganik kükürt pirit şeklinde kısmen de sülfatlar şeklinde görülmektedir. Organik kükürt ise tiyofenin heterosiklik ve alifatik sülfidler olarak bulunmaktadır (Hayatsu, 1978). Organik kükürt bileşiklerini alifatik ve aromatik kükürt bileşikleri olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Alifatik kükürt bileşikleri genelde ısıya karşı dayanıksızdır. Isıtma veya piroliz sırasında H_2S ve daha kararlı heterosiklik bileşikler oluşturmaktadır (Schubert, 1995). Organik kükürt bileşikleri arasında en kararlı olanları tiyofenler ve aril sülfidler olarak belirtilmiştir. Bu bileşiklerin giderimi oldukça zor ve yavaş olmaktadır. Organik kükürt bileşikleri kömürün makromoleküler yapısının bir bileşeni olarak karbonlu gruplara kovalent bağlı olarak bulunmaktadır. Bu nedenle

organik kükürt bileşiklerini analiz etmek veya kömür bünyesinden uzaklaştırmak için kömür makromoleküler yapısını parçalamak gerekmektedir (Kargı, 1997).

İnorganik kükürt kömürde sülfat, disülfür ve elementel kükürt şeklinde bulunmaktadır ve bulunma oranı kömürün kaynağına ve cinsine göre %1-4 arasında değişmektedir (Kargı, 1997). İnorganik kükürtün kökeni iç ve dış kaynaklı olmak üzere ikiye ayırmaktadır. İç kaynaklı inorganik kükürt kömürü oluşturan bitkilerin yapısında bulunan kükürt olarak tanımlanmaktadır. Dış kaynaklı inorganik kükürt ise rüzgar ve sel gibi değişken dış etkiler sonucunda kömür yatağına taşınan ve kömürün yapısına yerleşen kükürttür (Speight, 2012). Sülfat kükürtü gevşek kristaller, kalsiyum, demir, bakır ve magnezyum tuzları halinde kömür yapısında bulunmaktadır. Kömür bünyesinde bulunan sülfat kükürtü miktarı azdır fakat piritik kükürtün havada kendiliğinden oksitlenmesinin sonucunda miktar artmaktadır (Küçükbayrak, 1984). Disülfür kükürtünü çoğunlukla FeS_2 'nin iki kristal şekli olan pirit ve markazit oluşturmakta ve piritin kristal şekli kübik, markazitinki ise ortorombiktir (Speight, 2012). İnorganik kükürt kömürün yapısına fiziksel olarak bağlı bulunduğundan uzaklaştırılması organik kükürde göre kolay olmaktadır.

Kömürdeki inorganik bileşikler kömürler yakıldıktan sonra arta kalan ve kül olarak adlandırılan bileşiklerdir. İnorganik bileşikler genel olarak kömürlerde oksitli, sülfürlü, sülfatlı, karbonatlı, fosfatlı ve elementel bileşikler şeklinde gruplandırılırlar. Kömürlerin yapısında yer alan bu inorganik maddeler kömürün kalitesi açısından dezavantaj sağlamaktadır.

Kömür bünyesinde bulunan inorganik bileşikler farklı mineralojik yapıda ortaya çıkmaktadır. Bu minerolojik yapılar silikat, karbonat ve tuzlar gibi mineral grupları altında toplanabilmektedirler. Kömürleşme evresinin ilk basamağında veya kömürleşme evresinden sonra oluşmaktadır. Kömürleşme evresinde oluşan pirit, ankerit gibi birçok mineral kömürleşme esnasında kristalleşmektedir (Mott, 1949; Retcofsky, 1982).

Kömür içerisinde yaygın olarak bulunan mineral grubu silikat grubu mineralleri olarak belirlenmiştir. Bu grup içerisinde en çok bulunan mineral kuvars olmaktadır. Serbest kuvars taneleri daha turba aşamasında rüzgâr ve taşkınlar sonucu bataklık ortamına taşınmakta ve jeokimyasal kömürleşme evresinde hiçbir değişime uğramamaktadır. Kömür bünyesindeki karbonat mineralleri ise siderit, ankerit, kalsit ve dolomittir. Bunlar hem kömürleşme evresinde hem de kömürleşme sonrası evrede sekonder olarak oluşabilmektedir. Fosfatlı mineraller olarak fosforit ve apatit gözlenmektedir. Fosfor içeriğinin elektrometalürjik amaçlı kömür kullanımlarında oldukça önemli bir yeri bulunmaktadır. Klorürler ve nitratlar, kömürler içerisinde eser miktarda yer almakta ve bu bileşiklerin büyük bir kısmı biyokimyasal evrede ortam suyu içerisinde çözünmüş olarak bulunmaktadır (Mott, 1949; Retcofsky,1982).

Kömür bünyesinde bulunan oksijen miktarı kömürleşme derecesine bağlı olarak değişmekte ve kömürleşme derecesi arttıkça oksijen içeriği azalmaktadır (Mott, 1949; Retcofsky,1982). Karbon ise aromatik ve alifatik biçimde bulunmaktadır. Kömürleşme derecesine bağlı olarak aromatik karbon oranı linyitlerde yaklaşık %50 iken az uçucu bitümlü kömürlerde %86'ya kadar çıkmaktadır (Whitehurst, 1980). Kömür nihai ürünün içeriği zenginleştirme verimliliğini belirleyen en önemli unsur olmaktadır (Laskowski, 2001, 2006).

1.1.2 Kömürlerin Sınıflandırılması

Kömür üretimi, kullanımı ve teknolojisinde söz sahibi ülkeler ilk olarak kendi ürettikleri kömür örnekleri üzerinden bir sınıflandırma yapmış daha sonra ise uluslararası geçerlilikte bir sınıflandırma için standartlar geliştirmişlerdir. Kömürlerin kullanım amaçlarına göre sınıflandırılmasında Uluslararası Kömür Kurulunun 1957 yılında farklı ülkelerden alınan kömür numuneleri üzerinde yaptığı incelemeler sonucunda Uluslararası Standartlar Örgütü (ISO) tarafından da desteklenen bir gruplandırma ortaya konulmuştur. Kömür örneklerinin gruplandırılmasında birtakım özellikler (kalorifik değer, uçucu madde içeriği, sabit karbon miktarı, koklaşma ve kekleşme) temel alınmış böylelikle

kömürler sert (taşkömürü) ve kahverengi (alt-bitümlü ve linyit) kömürler olmak üzere iki gruba ayrılmıştır (TTK Sektör Raporu, 2018).

Yapılan bu sınıflandırmaya göre, 5700 kcal/kg üzerinde kalorifik değeri olan kömürler taşkömürü olarak sınıflandırılmıştır. Taşkömürleri kendi içinde temel teşkil eden özelliklere (uçucu madde içeriği, kalorifik değer ve koklaşma) göre alt kollara ayrılmaktadır. 5700 kcal/kg altında kalorifik değeri olan kömürler kahverengi kömürler olarak sınıflandırılmaktadır. Kömürlerin alt sınıflara ayrılmasında toplam nem içeriği ve kalorifik değer önemli parametrelerdir. Kömür üretimi ve ticaretinde uluslararası enerji ajansı (IEA/OECD) tarafından bu iki kategori kullanılmaktadır ve her biri kendi içinde alt sınıflara ayrılmaktadır.

Taşkömürü:

- Koklaşabilir Kömür: Metalürjik kömür olarak da adlandırılan koklaşabilir kömürlerdir ve yüksek fırınlarda kullanılabilir kalitededir.
- Diğer bitümlü kömürler ve antrasit: Termal kömür “*steam coal*” olarak da adlandırılan bu sınıftaki taşkömürler şlam, mikst ve düşük kalitede diğer ürünleri de kapsamaktadır.

Kahverengi kömürler (Brown Coal):

- Yarı bitümlü kömür: 4165-5700 kcal/kg arasında kalorifik değere sahip kömürdür.
- Linyit: 4165 kcal/kg kalorifik değerinin altında değere sahip kömürdür (TTK Sektör Raporu, 2018).

1.1.2.1 Taş Kömürü

1.1.2.1.1 Dünya’da Taş Kömürü Rezervleri. Dünya üzerinde toplam 1 trilyon ton antrasit-bitümlü kömürler ve linyit rezervleri bulunmakta ve bu toplam rezervin 718 milyar tonunu antrasit- taşkömürü (bitümlü kömür), 316 milyar tonunu ise alt-bitümlü kömürler ve linyit rezervleri oluşturmaktadır (Dudley, 2018). Dünya üzerinde kömür

rezervi birçok ülkede bulunmasına rağmen toplam rezervin %67'si dört ülkede bulunmaktadır. %24,2 payla en büyük rezerve Amerika Birleşik Devletleri (ABD) sahiptir. ABD'yi %15,5 payla Rusya, %13,4 ile Çin, %14 ile Avustralya izlemektedir (Dudley, 2018).

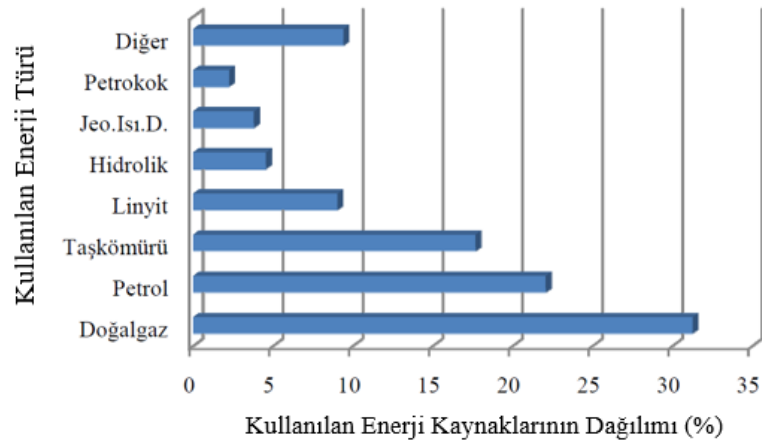
1.1.2.1.2 Türkiye'deki Taş Kömürü Rezervleri, Üretimi ve Tüketimi. Zonguldak Havzasında Türkiye'deki en büyük taşkömürü rezervi yer almaktadır. Havzada gerçekleşen rezerv arama çalışmaları sonucunda toplam güncel jeolojik rezerv 1,5 milyar ton olarak belirlenmiş, bu miktarın yaklaşık % 48'si görünür rezerv olarak kabul edilmiştir. Zonguldak havzasında bulunan Kozlu, Üzülmüş ve Karadon bölgelerinde koklaşabilir rezervler bulunmaktadır. Armutçuk bölgesi rezervleri yarı koklaşma özelliği, yüksek ısı değer ve düşük bünye külü içeriği ile ya koklaşabilir kömürlerle harmanlanarak ya da pulverize enjeksiyon (PCI) kömürü olarak demir-çelik fabrikalarında kullanılmaktadır (TTK Sektör Raporu, 2018).

Türkiye'de Zonguldak taşkömürü havzasında derin yer altı kömür madenciliği uygulanmakta ve havzanın karmaşık jeolojik yapısı tam mekanize sistemler ile üretimi zorlaştırmaktadır. Taşkömürü üretimi ağırlıklı olarak insan gücüne dayalı bir şekilde gerçekleştirilmektedir. Son yıllarda havza şartlarına uygun mekanize kazı ekipmanları ile ilgili pilot çapta uygulama yapılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Zonguldak havzasından 1942 yılından günümüze kadar yaklaşık 80 yıllık süreçte 246 milyon ton taşkömürü üretilmiştir (TTK Sektör Raporu,2018).

1.1.2.1.3 Taş Kömürü Kullanım Alanı. Türkiye'de taşkömürü tüketiminin sektörel kullanım alanları Tablo 1.2'de verilmiştir. 2018 yılı itibarıyla taşkömürü tüketiminde en büyük payı %60,7'lik oranla termik santraller, %15,7 ile kok fabrikaları ve %23,6'lık oranlarda diğer sanayi oluşturmaktadır. Türkiye'de yakıt olarak kullanılan birincil enerji kaynaklarının oransal dağılımı Şekil 1.8'de verilmiştir.

Tablo 1.2 Türkiye Taşkömürü Kullanım Alanları (x1000 t) (TTK Sektör Raporu, 2018)

Tüketiciler	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Termik Santraller	10,12	11,85	11,77	14,04	16,07	16,92	18,82	19,87
Kok fabrikaları	5,20	5,39	5,57	5,72	6,04	6,51	6,19	5,79
Demir-çelik	1,47	0,15	0,98	0,95	1,08	0,96	0,55	0,90
Diğer	9,42	14,07	9,85	10,75	11,63	10,85	10,80	7,26
Toplam	26,21	31,46	28,17	31,46	34,82	35,24	36,36	33,82



Diğer* Asfaltit, kok, odun, hayvan bitki artıkları, biyoyakıt, rüzgar, elektrik, güneş

Şekil 1.8 Türkiye’de yakıt olarak kullanılan birincil enerji kaynaklarının oransal dağılımı (TTK Sektör Raporu, 2018)

Şekil 1.8’de görüldüğü üzere, 2018 yılı itibariyle Türkiye’de %17,67’lik payla taşkömürü en çok kullanılan üçüncü enerji kaynağı olmaktadır. Taşkömürünü %9,02’lik oranla linyit takip etmektedir (TTK Sektör Raporu, 2018).

1.2 Temiz Kömür Çalışmalarının Önemi ve Eldesinde Kullanılan Yöntemler

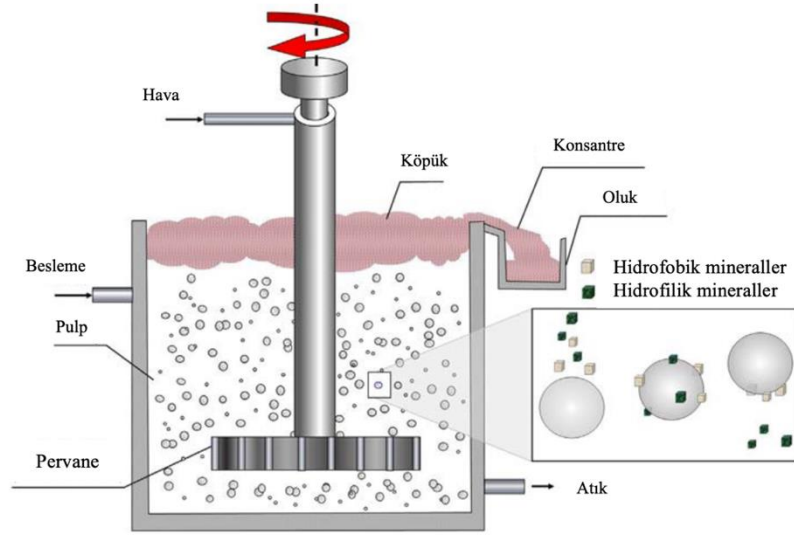
Kömür önemli bir enerji kaynağı olmasının yanı sıra geniş kullanım alanına sahip bir katı yakıttır. Ancak doğrudan yakıldığında petrol ve doğal gaz gibi diğer fosil yakıtlara kıyasla daha yüksek oranda karbondioksit (CO₂), azot oksit (NO_x) ve kükürt oksit (SO_x)

emisyonlarına neden olmaktadır. Bunun sonucunda çevresel faktörler göz önüne alındığında 21. yy'da enerji ihtiyacının karşılanabilmesi için kömürden etkili şekilde yararlanmanın yolları aranmaktadır (Takanohashi, 2003).

Kömür kullanımının çevresel olarak kabul edilebilir sınırlarda olabilmesi için kömür kül oranının azaltılması gerekmektedir. Temiz kömür eldesinde gravimetrik yöntemler en yaygın kullanılan yöntemler olmakla birlikte ince tanede flotasyon yöntemi kömürden mineral maddeyi uzaklaştırmak için uygulanan yöntemlerden biridir. Son yıllarda kömürden temiz kömür (kül içeriği $<2\%$) kazanımında çözücü ekstraksiyon yöntemleri ile önemli sonuçlar elde edilmiştir. Geleneksel teknik ekstraksiyon yöntemlerinden (hidrojen basıncının yüksek olduğu ve yüksek sıcaklık altında hidrojen transferi yapan çözücülerin kullanıldığı yöntemler) farklı olarak organik çözücüler kullanılarak ılımlı deney koşullarında (atmosferik basınç altında) gerçekleşen çözücü ekstraksiyonu ile kül miktarı çok düşük temiz kömür konsantresi “*super clean coal*” elde edilebilmektedir (Renganathan, 1987). Temiz kömür, endüstriyel karbon üretimi ve özel kimyasal madde temininin yanı sıra temiz yakıt olarak da kullanılmaktadır (Renganathan ve Zondlo, 1993). Bu nedenle temiz kömür eldesi kömür kaynaklarının kullanımı yönünden büyük önem taşımaktadır.

1.2.1 Flotasyon

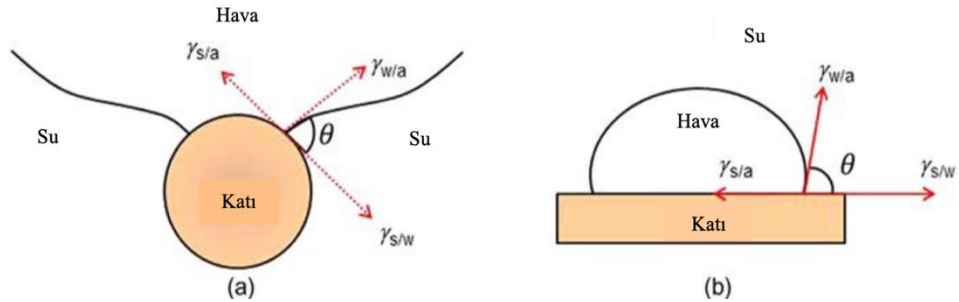
Flotasyon, ince boyutlu minerallerin zenginleştirilmesinde uygulanan fiziko-kimyasal bir yöntemdir. Bu yöntemde ayırma minerallerin hava kabarcığına tutunarak yüzmesi ile sağlanmaktadır. Mineraller uygun yüzey özelliklerinde ise hava kabarcıklarına tutunmakta değil ise çeşitli reaktiflerle yüzey özelliklerinin değiştirilmesine bağlı olarak hava kabarcıklarına tutunmaları sağlanmaktadır. Bu özellikleri göstermeyen diğer mineraller ise su içinde ıslanarak batmaktadır. Flotasyon 0,5 mm'den kolloid boyutuna (1-2 mikron) kadar değişen aralıktaki cevhere uygulanabilmektedir. Kolloid boyutlu malzemenin yüksek oranda bulunması ise flotasyonu güçleştirmektedir. Mekanik bir yüzdürme hücresinde flotasyon işleminin gerçekleşme şartları Şekil 1.9'da verilmiştir.



Şekil 1.9 Mekanik bir yüzdürme hücresindeki flotasyon ilkesi (Barry, 2016)

Şekil 1.9’da gösterildiği üzere karıştırıcı, parçacıkların ve kabarcıkların çarpışmasını sağlamak için pülp fazında yeterli türbülans oluşturmakta bu da hidrofobik parçacıkların kabarcıklara (köpük-tanecik agregatları oluşturulması) tutturulmasıyla köpük fazına verimli bir şekilde taşınmasını sağlamaktadır (Barry, 2016).

Taneciğin köpüğe tutunmasında oluşan Şekil 1.10 (a)' da temas açısı (sıvı içinde ölçülen) ve yüzey gerilim kuvvetleri Şekil 1.10 (b) 'de gösterilmiştir. Gerilme kuvvetleri, mineral yüzeyi ile köpük yüzeyi arasında açı oluşmasına yol açmaktadır (Barry, 2016).



Şekil 1.10 (a) Köpüğe bağlı parçacık ve (b) temas açısı ve yüzey gerilim kuvvetlerinin klasik gösterimi (Barry, 2016)

Dengede durumunda:

$$\gamma_{s/a} = \gamma_{s/w} + \gamma_{w/a} \cos \theta \quad (1.1)$$

Sırasıyla $\gamma_{s/a}$, $\gamma_{s/w}$, ve $\gamma_{w/a}$, $\gamma_{s/a}$ katı ve hava, $\gamma_{s/w}$ katı ve su ve $\gamma_{w/a}$ su ve hava arasındaki yüzey gerilimleri (veya enerjileri) ve θ mineral yüzey ile kabarcık arasındaki temas açısını belirtmektedir.

Tanecik-köpük arayüzünü kırmak için gereken adezyon kuvveti, $W_{s/a}$ denir. $W_{s/a}$ katı hava arayüzünü ayırmak için gerekli olan ve ayrı hava-su ve katı-su arayüzleri üretmek için uygulanan kuvvete eşittir:

$$W_{s/a} = \gamma_{w/a} + \gamma_{s/w} - \gamma_{s/a} \quad (1.2)$$

Denklemlerin kombinasyonu sonucunda:

$$W_{s/a} = \gamma_{w/a} (1 - \cos \theta) \quad (1.3)$$

elde edilir.

Temas açısı ne kadar büyük olursa tanecik ve kabarcık arasındaki adezyon kuvveti o kadar artmakta ve sistem aksi kuvvetlere karşı dayanıklı olmaktadır. Bu nedenle bir mineralin hidrofobikliği temas açısı ile artmaktadır. Yüksek temas açısına sahip mineraller aerofilik olarak adlandırılmakta, yani hava için suya göre daha yüksek bir afiniteye sahip olmaktadır.

Çoğu mineral doğal halde su itici özellikte değildir ve pülp içerisine ilave edilen reaktifler ile hidrofobik özellik kazanmaları sağlanmaktadır. En önemli reaktifler mineral yüzeylerinde adsorbe olan, yüzeyi hidrofobik hale getiren ve tanenin kabarcığa tutunmasını kolaylaştıran toplayıcılardır. Ayarlayıcılar flotasyon sürecini kontrol etmek için kullanılmaktadır. Bunlar hava kabarcıklarıyla mineral bağlantısını aktive eden veya bastırılmasını sağlayan, sistemin pH'ını kontrol eden ve ayrıca tane dağılımını sağlayan

ayarlayıcılarıdır. Köpürtücüler tanecik ve köpük çarpışma oranlarını arttırmak ve makul derecede stabil bir köpük oluşumuna yardımcı olmak için gerekli olan ince kabarcıkları üretmeye yardımcı olmaktadır (Barry, 2016).

1.2.1.1 Kömür Flotasyonu

Kömür madenciliğinde mekanizasyonunun gelişmesiyle elde edilen ince kömürün oranı artmaktadır. İnce boyutta kül oranının artması ve ekonomik nedenler ile birlikte kömür temizlemede flotasyon yönteminin kullanılması zorunluluğunu ortaya çıkarmaktadır. Flotasyon işlemi, kömüre üç amaçla uygulanır. Birincisi şlam içindeki kömürü kazanmak, kül ve kükürt oranı düşük ürün elde etmek, ikinci amaç lavvardan atılan ve *siyah su* denilen proses suyunu temizleyerek çevre kirliliğini önlemek, üçüncüsü ise kömür yapısındaki maseralleri ayırarak koklaşabilir kömür üretmektir (Ümit, 1997).

Ülkemizdeki mevcut kömür rezervlerinin büyük bir kısmı yüksek kül ve kükürt içermektedir. Günümüzde uygulanan çevre politikaları, kömür içindeki kükürtün ve külün belirli seviyelerin altında kalmasını gerektirmektedir. Bu nedenle kömür kullanılmadan önce belirli yöntemlerle yıkanarak, bünyesindeki safsızlıklar büyük ölçüde giderilerek piyasaya sunulmaktadır.

Flotasyon yöntemi ile temiz kömür eldesinin ülkemizde uygulaması sınırlı olmakla birlikte Amerika Birleşik Devletleri, Avustralya, Çin, Hindistan ve Rusya gibi ülkelerde önemli uygulamaları mevcuttur. Kömür flotasyonunun endüstriyel boyutta istenen seviyelerde kullanılmamasının bazı nedenleri arasında toz kömür fiyatlarının düşük olması, düşük kömürleşme derecesine sahip veya oksitlenmiş kömürlerin flotasyonundaki zorluklar, ince taneli kömürlerin taşıma ve depolama problemleri, araştırma geliştirme çalışmalarının yetersizliği sayılmaktadır (Bentli, 2000; Kemal ve Arslan, 1999). Kömür türü değiştikçe flotasyon özellikleri de değişmektedir. En iyi flotasyon özelliğine sahip kömürler koklaşma özelliği olan orta uçuculu kömürler olarak belirtilmektedir. Antrasitler

uçucu miktarı fazla olan taşkömürlerine göre flotasyon ile daha zor zenginleştirilirken, linyitler en zor zenginleştirilebilen kömür türü olmaktadır.

Diğer flotasyon işlemlerinde olduğu gibi kömürün de doğal yüzme özelliği temas açısıyla belirlenmektedir. Temas açısı kömürün kömürleşme derecesine bağlı olarak değişmektedir. Genellikle yüksek kömürleşme derecesindeki kömürlerde temas açısı 10°-20° arasında değişmekte, düşük kömürleşme derecesindeki kömürlerde 0°C'ye kadar düşmektedir. Kömürlerin flotasyon işlemiyle temizlenmesi; kömürleşme derecesi, petrografik elemanlar, kül yüzdesi, kül yapıcı minerallerin cinsi, nem içeriği ve yüzey oksidasyonu gibi yapısal özellikler sonucunda değişmektedir. Kömürleşme derecesi genç olan linyitler kuvvetli hidrofilik özellik göstermektedir. Kömürlerde maseral olarak adlandırılan petrografik elemanların doğal flotasyon yeteneği bakımından önemli rolleri bulunmaktadır. Örneğin, bazı maseral gruplarında belirli bir temas açısı ölçülememekte (fusain), bazılarında ise 60°C'nin üstünde bir temas açısı (vitrain) ölçülmektedir. Kömür maseralleri arasında yapılan temas açısı ölçümleri sonucunda yüzebilirliğin vitraine doğru arttığı kanıtlanmıştır (fusain<durain<vitrain) (Ateşok, 2004).

Kömür flotasyonunda kül miktarının flotasyon üzerinde etkisi oldukça fazla olmaktadır. Kömürde kül miktarı arttıkça doğal yüzebilirlik ve temas açısı azalmaktadır. Bunun nedeni mineral maddelerin (inorganikler) suda kolaylıkla ıslanabilir özellik göstermesi olarak açıklanmaktadır. Kömürün nem oranı flotasyonu olumsuz etkilemektedir. Linyitten antrasite doğru gidildikçe nem miktarı azalmakta buna bağlı olarak da kömürün yüzebilme eğilimi artmaktadır.

Oksitlenme kömür flotasyonunu etkileyen bir diğer önemli faktördür. Yüzeyde oluşan polar (COOH, -OH) bileşikler flotasyonu güçleştirmektedir. Bu nedenle yeni üretilen kömürler, stoklanmış kömürlere oranla daha kolay yüzdürülmektedir. Kömürün yüzdürülmesi istenmediği zaman, potasyum permanganatla (KMnO₄) işleme sokularak oksitlenmesi sağlanmaktadır. Oksitlenmeyi ortadan kaldırmak için ise %1'lik NaOH çözeltisi ile kömür pülpünü karıştırmak yeterli olmaktadır (Kural,1988; Ümit, 1997)

Kömür flotasyonunda kül oluşturan mineraller veya organik kısım (kömür) bastırılmaktadır. Kömürün bastırıldığı inorganik minerallerin ise yüzdürüldüğü flotasyon *ters flotasyon* olarak adlandırılmaktadır. Kömürü bastırmak için tanin, nişasta, dekstrin, gibi organik ve yüzeyi oksitleyerek hidrofobluğu bozacak çeşitli inorganik oksitleyiciler kullanılmaktadır. Düz flotasyonda ise inorganik malzemeyi bastırmak için sodyum silikat, demir sülfat, kireç gibi reaktifler kullanılabilir. Kömür flotasyonu endüstriyel ölçekte %10-30 katı oranında yapılmaktadır. Ancak pülp yoğunluğunun kömürün düşük özgül ağırlığı nedeniyle mümkün olduğunca düşük tutulması (%10-15) gerekmektedir. Düşük yoğunlukta yanabilir verim genellikle biraz daha düşük olurken temiz ürün külü daha düşük olmaktadır. Katı oranı sadece verim ve seçiciliği değil flotasyon hızı ve köpükte kazanılan su ve gang miktarını da etkilemektedir. Flotasyonda hidrokarbon yağları kullanıldığında kondisyonlama önemli olmaktadır. Hem yağ damlacıklarının pülpde dağılması hem de kömür-yag temasının sağlanması için genellikle uzun ve şiddetli bir kondisyonlama yararlı olmaktadır.

Kömür flotasyonunda reaktif olarak polar olmayan yağlar ve alkoller kullanılır. Nötr hidrokarbonlar, kerosen tipi yağlar ve fueloil en çok kullanılan toplayıcılardır. Kömür türleri doğal hidrofob özellik göstermekte ancak düşük dereceli ve oksitlenmiş kömürlerde hidrofobluk yeterli olmadığından toplayıcı olarak genellikle hidrokarbon yağları kullanılmaktadır. Taşkömürlerinin flotasyonunda 300-1500 gr/ton aralığında kullanılan toplayıcı miktarlarının linyitlerde daha yüksek miktarda kullanılması gerekmektedir. Kömür geniş bir pH aralığında negatif yüklü olduğundan, aminler gibi katyonik kolektörlerle de yüzdürülebilmektedir. Havada kalmış ve okside olmuş kömürlere amin flotasyonu önerilmektedir. Kömür flotasyonunda en çok kullanılan köpürtücü reaktifler ise kısa zincirli alkoller, çamyacı ve glikol türü reaktiflerdir. Köpürtücü türü ve miktarı köpük hacmi ve boyutunu kontrol ettiğinden verim ve seçicilik açısından oldukça önemlidir (Atak ve Önal, 1991).

Kömür saf su içinde negatif elektro kinetik potansiyel göstermektedir. Kömür heterojen bir madde olup yüzeyi anizotropik özelliktedir. Bu anizotropik yüzeyler iki kısımdan oluşmakta olup birincisi van der Waals bağlarının kırılmasıyla ortaya çıkan, diğeri ise iyonik veya kovalent bağların kırılmasıyla ortaya çıkan ve hidrofilik özellik gösteren yüzeyler olmaktadır. Birçok kömürde ölçülen sıfır yük noktası genellikle pH 2,5-5 arasında değişmekte olup potansiyel tayin eden iyonlar H^+ ve OH^- iyonlarıdır. Yapılan çalışmaların birçoğunda kömürün nötr pH'da (pH=7 civarında) en iyi yüzebilirlik özelliği gösterdiği kanıtlanmıştır.

Kömür flotasyonu genellikle 0,5 mm malzemeye başarıyla uygulanırken bazı hallerde üst boyut 1 mm'ye kadar çıkabilmektedir. Ancak 0,5-1 mm arası malzemenin verimi nispeten düşük olmaktadır. Flotasyonda yaklaşık 0,1 mm altındaki çok ince boyutlu malzeme genellikle problem yaratabilmektedir (Sönmez ve diğ., 2005). Çok ince boyut dağılımında kömür verimi, daha iri boyutlara göre daha düşüktür. Tane boyutu azaldıkça artan yüzey alanı daha fazla reaktif tüketimine ve reaktiflerin seçimli olmayan adsorbsiyonlarına neden olmaktadır. Bunun yanı sıra büyük yüzey alanları nedeniyle bu tanelerin çözünürlüğü, oksidasyonu ve hidrasyonu artmaktadır (Tefek, 1984). İnce tanelerin flotasyon verimi ve hızı daha düşük olduğundan bu taneler suyla taşınarak temiz ürüne karışmakta ve selektiviteyi olumsuz etkilemektedirler. Ayrıca çok ince boyuttaki kil mineralleri kömür yüzeylerini kaplayarak verimi düşürmektedir (Sönmez ve diğ., 2005).

Flotasyon yöntemi mineral maddeyi kömürden uzaklaştırmak ve düşük kül ve kükürt içeriğine sahip kömür konsantresi üretmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Ümit, 1997). ABD, Avustralya, Çin, Hindistan, Almanya ve Rusya gibi dünyanın farklı ülkelerinde önemli uygulamaları bulunmaktadır (Bentli, 2000). Gubta ve diğ. (2007), yaptıkları çalışmada, flotasyon işlemiyle %24,5 kül içeren kömüründen yaklaşık %11 küllü temiz kömür konsantresi üretmişlerdir. 2018 yılında yapılmış bir diğ. çalışmada ise Türkiye Kömür İşletmesi Tunçbilek kömür lavvarındaki %3 kükürt ve % 54,6 kül içeren artıklardan yaklaşık % 1,3 kükürt ve %29,9 kül içeriğine sahip temiz kömür flotasyon yöntemi ile üretilmiştir (Yaşar ve diğ., 2018). 2018 yılında Şahinoğlu flotasyon

yöntemini kullanarak yüksek kükürt ve kül içeren kömür örneği üzerinde çalışmıştır. Tane boyutu artışının (125 mikrondan 500 mikrona) yanabilir verimi arttırdığı, yüksek dozajlarda (1000g/t) gazyağı kullanımında yanabilir verim yükselirken kül ve sülfür atma başarısı düşmektedir. En yüksek yanabilir verim değeri 500 mikron altında 1000g/t toplayıcı kullanımında %82,56 olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında %34,85 kül ve %0,99 sülfür içeren kömür numunesinden %16,32 küllü %0,49 sülfür içeren temiz konsantre elde edilmiştir (Sahinoğlu, 2018).

Jena ve diğer (2008), koklaşabilir kömür örneği üzerinde yaptıkları araştırmalarda karıştırma hızı 1200 devir/dak.'dan 1600 devir/dak.'ya yükseldikçe yanabilir verimin artış eğiliminde olduğunu ancak selektivitenin bozularak temiz kömür külünün arttığını belirlemiştir. Toplayıcı ve köpürtücü miktarlarındaki yükselme de aynı etkiyi yaratmıştır. Kolon flotasyonunda ise mekanik flotasyona kıyasla aynı yanabilir verimlerle %14 küllü ürün yerine yaklaşık %10 küllü daha temiz bir ürün elde etmişlerdir. %7,5 katı oranında yaklaşık %81 yanabilir verimle %13,8 küllü bir temiz kömür elde edilirken katı oranı %17,5'e yükseldiğinde yanabilir verimin %89'a, ürün külünün ise %15,9'a yükseldiği görülmüştür.

0,5 mm altındaki yüksek kil içeren bitümlü kömürle yapılan bir diğer çalışmada ince kil tanelerinin kömür tanelerinin kabarcığa temasının azalttığı belirlenmiştir. Dağıtıcı olarak sodyum hekzametafosfat ve sodyum silikat kullanılmış ancak önemli etkileri gözlenmemiştir. Hidrosiklonla şlam atıldığında ise seçimlilik biraz bozalsa da yaklaşık %95'lik verim elde edilmiştir (Oats ve diğer., 2010).

Gupta ve diğer (2009), farklı toplayıcı ve köpürtücülerle gerçekleştirdiği çalışmalarda reaktiflerin türü ve konsantrasyonunun verimi ve külü önemli ölçüde etkilediğini, farklı köpürtücü karışımları kullanmanın flotasyon performansını önemli ölçüde arttırdığını belirlemişlerdir. Tane boyutunun etkisini incelemek adına, 38-106, 106-250 ve 250-500 µm tane boyut fraksiyonlarıyla yapılan bir çalışmada tane boyutu arttıkça daha düşük küllü ürünlerin elde edilebildiği ancak yanabilir verimin de azaldığı gözlenmiştir. Aynı

çalışmada yüksek Na^{+1} ve Mg^{+2} konsantrasyonlarında köpürtücü ve toplayıcı kullanmadan flotasyonun mümkün olduğu ve bu şartlarda yapılan flotasyonun çok hızlı gerçekleşerek bir dakika sonunda yaklaşık %90 yanabilir verime ulaşıldığı gözlemlenmiştir (Özdemir ve diğer., 2009). Hacıfazlıoğlu ve Sütçü (2007), Zonguldak bölgesine ait %47,50 kül içeren -150 μ boyutunda kömür örneği kullanarak yapılan kolon flotasyonu çalışmalarında köpürtücü ve toplayıcı miktarı arttıkça yüzen ürünlerdeki külün önemli ölçüde arttığını ancak yanabilir verimin hemen hemen yükselmediğini gözlemlemiştir. Kolon flotasyonu ile mekanik flotasyona nazaran aynı verim değerlerinde daha düşük küllü ürün elde edilmektedir.

%34,6 kül içeren düşük ranklı kömür örneği üzerinde yapılan araştırmada sadece köpürtücü konsantrasyonunun değil toplayıcı konsantrasyonun da ince tane ve su kazanımını etkilediği belirtilmektedir. Sabit bir köpürtücü konsantrasyonunda toplayıcı olarak kullanılan yağ miktarı arttıkça suyla taşınım derecesi artmaktadır (Boylu ve diğer., 1999). Kilin kömür flotasyon davranışına etkilerinin incelendiği bir araştırmada, kaolin ve illitin flotasyon üzerinde hemen hemen hiç olumsuz etkisi gözlenmezken %2'lik bir bentonit varlığında bile kömür flotasyonunun verimi önemli ölçüde azalmaktadır. Kilin köpükle kazanılması ise sadece suyla taşınım ile değil mekanik tuzaklanma ve şlam kaplanması ile de açıklanmaktadır. Besleme malı içerisinde bulunan kil oranının artışı temiz ürünün külünü artırmaktadır (Arnold ve Aplan, 1986).

Vamvuka ve Agritidis (2001), -0,5 mm boyutlu linyit örneğiyle yaptığı flotasyon çalışmalarında farklı boyut fraksiyonlarının, reaktiflerin ve katı oranının flotasyon üzerine etkileri araştırmıştır. Optimum tane boyutu 75-300 μm olarak belirlenmiş, -75 μ 'da en düşük küllü ürünler alınmasına rağmen yanabilir verimler de aynı oranda düşük olmaktadır. En iyi sonuçlar %15 katı oranında elde edilmiş, tek başına gazyağı kullanımı yerine gazyağının dodesilaminle kullanımı hem yanabilir verimi artırmış hem de ürünün külünü düşürmüştür.

Denby ve diğer (2002), farklı tane fraksiyonlarının flotasyonu üzerine yaptıkları çalışmalarında 500 μm 'nin üzerindeki tanelerde ağırlık verimleri %10-20 gibi düşük seviyelerde kalırken 250 μm 'nin altındaki tanelerde ise bu değer %70-90 seviyelerine yükselmektedir. %27,57 kül içeren Yozgat-Ayırdağ linyitleri kullanılarak yapılan bir çalışmada toplayıcı miktarı arttıkça yanabilir verim artmaktadır. Temiz kömürün külü ise önce düşmekte sonra yükselmektedir. Çeşitli reaktiflerle gazyağının emülsiyeye edilmesi ise pülp içinde daha iyi bir dağılımı sağlamaktadır. Gazyağına emülsiyeye edici reaktifin yanında iyonik olmayan bir yüzey aktif madde de ilave edildiğinde flotasyon performansı artmaktadır (Cebeci, 2002). Xiu-xiang ve diğer (2009), -0,5mm ve 2 mm boyutlu, %23,62 kül içeren kömür örneğinin flotasyon ile zenginleşebilirliğinin incelendiği bir çalışmada en iyi sonuçlar 74-500 μm boyutlu tanelerle elde edilirken -74 μm 'lik taneler kullanıldığında seçicilik düşmektedir. Kaba konsantrenin yeniden öğütülmesi ve aglomerasyon+flotasyon gibi yöntemlerin denediği çalışmada gazyağı ve köpürtücü miktarının artması, ürünün külünü ve ağırlık verimini artırmıştır. Optimum koşullarda %10-12 küllü ürünler %50-60 ağırlık verimleriyle elde edilmiştir.

Akdemir ve Sönmez (2000), Zonguldak bölgesine ait iki farklı taşkömürü örneği üzerinde yapılan araştırmalarda tane boyutu, karıştırma hızı, katı oranı, köpürtücü miktarı, kondisyonlama hızı ve süresi gibi parametrelerin flotasyona etkileri incelemektedir. Tane boyutu kontrolü ile ilgili optimum sonuçlar -500 μm malzeme kullanıldığında alınırken boyut küçüldükçe yanabilir verim artmasına karşılık ürünün külü de önemli ölçüde artmaktadır. Üst boyut 500 μm iken kül ve yanabilir verim değerleri yaklaşık %21 ve %85 olarak hesaplanmış, malzeme -106 μm 'a öğütüldüğünde bu değerler yaklaşık %35 ve %97'ye yükselmektedir. Bu durumun ağırlıklı olarak kaolin ve illitten oluşan kül minerallerinin suyla taşınımından kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Karıştırma hızının da flotasyon performansını etkilediği belirlenen çalışmada, hız düştükçe daha temiz bir ürün alınırken, hızın artmasıyla verim artmakta ancak selektivite bozulmaktadır. Çalışılan iki farklı örnekte optimum katı oranları %15 ve %10 olarak belirlenmiştir. %20 katı oranında ise ürün külü önemli ölçüde yükselmektedir. Farklı köpürtücü (MIBC) konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda ise yanabilir verim ve ürün külleri önemli

ölçüde değişmektedir. Flotasyon öncesi kondüsyonlamanın yüksek hızlarda yapılması daha düşük küllü bir ürün sağlarken verim üzerinde çok etkili olmamaktadır.

%37,20 kül içeren Zonguldak bölgesine ait bitümlü kömür örneği üzerinde yapılan bir araştırmada pülp yoğunluğu ve özellikle karıştırma hızının flotasyon performansı ve hızı üzerindeki rolleri incelenmiştir. Flotasyon hız sabitinin belirlenmesinde klasik birinci derece model yerine *rigtangular distribution* modelini kullanıldığı çalışmada %90 yanabilir verim seviyesinde 1500 devir/dk hızda yaklaşık %20 olan temiz kömür külü 900 devir/dak'da %18-18,5'e düşürülmüştür. Düşük karıştırma hızında daha yüksek gazyağı konsantrasyonu ile yüksek hızlara göre daha temiz bir ürünün elde edilebileceği kanıtlanmıştır. Optimum sonuçlar %5-10 katı oranında alınırken, %20 katı oranında hem yanabilir verim daha düşük hem de ürün külü daha yüksek olmaktadır (Sönmez ve diğer., 2005).

1994 yılında temiz kömür teknolojileri ilgili en eski çalışmalardan biri Özbayoğlu ve Mamurekli tarafından Türkiye'de gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, Zonguldak bitümlü kömüründen %2,2 kül ve %0,4 toplam kükürt içeren kömürün ağır ortamda ayırma ve köpükle yüzdürme yöntemleri kullanılarak üretilebileceği sonucuna ulaşılmıştır (Özbayoğlu ve Mamurekli, 1994). Ateşok ve diğer., (2001) %16,3 kül içeren kömür kullanarak %81 yanma verimi ile %8,3 kül içeren kömür konsantresi elde etmişlerdir.

Son zamanlarda flotasyon makinalarında önemli gelişmeler sağlanmaktadır. Özellikle ince boyutlu malzemenin zenginleştirilmesinde daha uygun olan bu sistemler yüksek verimlerle klasik flotasyona göre daha temiz ürünler vermektedir. Bu makinalardan birisi olan flotasyon kolonlarını mekanik makinalardan ayıran en belirgin özellik hücre şekli ve mekanik karıştırmanın olmamasıdır. Flotasyon için gerekli olan kabarcık üretimi özel bir sistemle sağlanmakta ve flotasyon köpüğü yıkama suyu ile yıkanmaktadır. Endüstride kullanılan kolonlar 9-15 metre yüksekliğinde 0,5-3 metre çapındadır. Dolgulu kolon flotasyon yönteminde ise alttan verilen hava gözenekli dolgu içinden geçerken hem daha küçük kabarcıklar oluşmakta hem de yukarıdan aşağıya doğru inen hava tanelerle daha iyi

temas şansı bulmaktadır. Jet flotasyonu 1985 yılında geliştirilmiş olup 20 µm'nin altında etkili ayırma yapabilmektedir. Avustralya'da 1990'lı yıllarda sisteme yıkama suyu ilave edilerek *Jameson Cell* adı altında tesislerde kullanılmaya başlanmıştır. Jet flotasyonunda karıştırmaya gerek duyulmaksızın pülp yüksek basınçta dar bir kesitten hava ile birlikte verilerek enerji ile yüklenmekte ve bu elde edilen enerji pülpün karıştırılmasında kullanılmaktadır. Diğer sistemlere oranla daha fazla ve küçük çaplı kabarcık üretimi mümkün olmaktadır. Bu nedenle flotasyon süresi çok kısalmakta ve daha temiz ürün elde edilmektedir. *Micro Cell* kolon flotasyonu sisteminde kolonun alt kısmında bulunan bir düzeneğe kolondan pülp alınmakta ve bu pülpe köpürtücü ile hava verilerek kuvvetli kesme gerilimi uygulayan bir karıştırıcıdan geçirilmektedir. Bu işlem sonucu 0,1-0,6 mm boyutlu mikro kabarcıklar oluşmakta bu kabarcıklar flotasyon hızını, verimi ve kapasiteyi arttırmaktadır (Ateşok, 2004; Güney ve diğer., 1997).

1.2.3 Liç

Liç yöntemlerinde, çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak kömürde bulunan kükürt çözeltiye alınmakta ve bu şekilde kömürden uzaklaştırılmaktadır. Kullanılan kimyasal maddeler ise; farklı türlerdeki asitler, bazlar ve tuzlardır (Asmatülü, 1995). Düşük kül ve kükürtlü kömür üretim süreci üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Özbayoğlu ve Bilgen, 1997; Atak ve Önal, 1991; Sönmez ve diğer., 2005; Steel ve Patrick, 2001; Karaca ve Önal, 2003). Kömürün kül ve kükürt içeriğini azaltmak için flotasyonun yanı sıra asit / baz liç yöntemlerinin etkinliği araştırılmış önemli sonuçlar elde edilmiştir. İkinci Dünya Savaşı öncesinde temiz kömür üretimi üzerine ilk çalışmalar Crawford tarafından Almanya'da yapılmıştır (Crawford, 1951). Reggel ve diğer., (1976), Stambaugh (1978), Yang (1979), Waugh ve Bowling (1987), NaOH kullanımını içeren prosesler geliştirmiştir. Bu proseslerde mineral maddeler 200°C'de NaOH çözeltisi içinde kömürden uzaklaştırılmaktadır. Alüminosilikat bileşikler belirtilen koşullar altında çözünmeyen sodalitlere dönüştürülmekte ve kömür matrislerinde adsorbe edilmektedir. Asit liç NaOH çözeltisi içinde çözünmeyen sodalitleri çözmek için uygulanmaktadır.

Bolat ve diğeri (1998), yaptığı çalışmada tek başına farklı asitler (HF, HCl, HNO₃ ve H₂SO₄) kullanılarak veya kullanılan asitin 0,5 N NaOH çözeltisi ile kombinasyonu halinde kömürden mineral maddenin giderilmesi hedeflenmektedir. Kömür örneği 0,5 N NaOH ile ekstraksiyondan sonra numune %10 HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Bunun nedeni, NaOH liçi işlemi gerçekleştirildiğinde sodyum tuzu oluşumu nedeniyle kömür külü içeriğinin artması olarak açıklanmıştır. Waugh ve Bouling (1984), kimyasal ekstraksiyon yöntemiyle bitümlü kömürden mineral maddenin ayrılması üzerinde çalışmışlardır. Üç ayrı Avustralya kömürü üzerinde yaptıkları çalışmada, kömürler otoklav içinde sodyum hidroksit çözeltisi ile muamele edilip 220 °C sıcaklık ve basınç altında tutulmuştur. Bu işlem sonunda mineral maddenin %90'nının kömürden uzaklaştırıldığı belirlenmiştir. Wang ve diğeri (1986), %15,5 kül içeren bir kömür örneği üzerinde çalışmış ve sodyum hidroksit çözeltisi kullanarak 460 °K sıcaklıkta, basınç altında kömür kül içeriğini %2,2'ye indirmişlerdir. Bir başka araştırmaya göre %55 kül içeren kömürden %92 kül atma verimi ile % 12 kül içeren temiz kömür konsantresi ters flotasyon ile üretilmiştir (Stonestreet ve Franzidis, 1988).

Muknerjee ve Borthakur (2001) yaptıkları çalışmada sodyum hidroksit ve hidroklorik asit kullanarak külün %43'ünü sülfürün %50'sini uzaklaştırmıştır. Wang ve diğeri., (2012), asit liçinin linyitin yapısı ve piroliz özelliği üzerindeki etkisini incelemiş ve HNO₃ kullanımı ile yüksek sülfür içeren kömürlerdeki organik maddenin yapısının açıkça değiştiği sonucuna varmıştır. Asit liçinde kullanılan HF ve HNO₃'ın linyitin piroliz reaktivitesi üzerinde olumlu sonuçları olduğunu belirtmiştir.

Larsen ve diğeri (1989), altı kömür numunesine üzerinde HCl / HF kullanılarak demineralizasyon işlemi uygulamış ve numuneler üzerinde piridin çözücüsü ile yapılan liç işlemi ve liç sonrası analiz sonuçlarına dayanarak asit liçinin kömürün makromoleküler yapısı üzerinde az etkisi olduğu ve bu etkinin esas olarak iyon değişiminden ve mineralin uzaklaştırılmasından kaynaklandığı sonucuna ulaşmıştır. Yüksek uçuculu bitümlü kömürde asit liçinden sonra yanma karakteristiklerinin yapıldığı bir araştırmaya ait sonuçlar asit liçinden sonra yanma karakteristiklerinin önemli ölçüde arttığını ve SO₂

salınımının önemli ölçüde azaldığını göstermektedir (Rubiera ve diğer.,2002). Samit yaptığı bir çalışmada ASSAM kömürü üzerinde alkali ve hidroklorik asit liçi gerçekleştirmiş alkali ve asit liçinin kömürdeki mineral madde ve sülfürün uzaklaştırılması üzerinde etkili olduğu sonucuna ulaşmıştır (Mukherjee, 2003).

Kömür külünü azaltma işlemlerinin etkisi üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır ve bu araştırmaların çoğu linyite yönelikken, sadece birkaç çalışma daha yaygın olarak kullanılan yumuşak maden kömürü üzerine odaklanmaktadır. Ayrıca, önceki çalışmalarda esas olarak hidroklorik asit ve hidroflorik asitin kombinasyonu ile liç işlemini uygularken, hidroklorik asit ve nitrik asit liçine çok az dikkat edilmektedir. Kükürt (S) kömürde birincil zararlı element olduğundan kömürün yanması sonucu açığa çıkan SO₂ emisyonu ciddi çevre kirliliğine yol açmaktadır. Kömürün jeokimyasal özelliği, dağılım yasası, oluşum şekli ve kömürdeki sülfüre (organik sülfür ve inorganik sülfür) uygulanan desülfürizasyon işlemleri uzun yıllardır araştırmalara konu olmuştur. Temiz kömür kullanımı açısından hidroklorik asit sülfatın kömürden uzaklaştırılmasına yardımcı olurken, nitrik asit demir sülfürü kömür bünyesinden uzaklaştırmaktadır. Mevcut literatürde, nitrik asit organik sülfürü uzaklaştırmak içinde kullanılmaktadır. Bunlara ek olarak, organik sülfürü kömür yapısından uzaklaştırmak için modern analiz test teknolojileri uygulanırken, inorganik sülfürün etkisini ortadan kaldırmak için genellikle hidroklorik asit / nitrik asit ile ön liç işlemi uygulanmaktadır (Borah ve diğer., 2001; Grzybek ve diğer., 2006; Borah ve Baruah, 2000).

Kusakabe ve diğer., (1989), erimiş alkali banyosu yöntemini kullanarak kömürdeki organik sülfür ve mineral madde içeriğinin %90 ve daha fazla oranda azaltılabildiğini bulmuşlardır. Alkali banyo metodunda kömür 200 µm'den küçük toz haline getirilmekte ve sodyum hidroksit (%2) ve potasyum hidroksit (%15) karışımı ile nikel pervaneli karıştırıcı ile donatılmış bir nikel pota içinde ısıtılmaktadır. Karışım 623 °K'de bir saat kadar tutulmaktadır. İşlem sonunda İllinois No.6 (U.S.A) kömüründeki kül ve kükürt miktarı sırasıyla %9,4'den %0,1'e ve %3,8' den %0,1'e düşürülmüştür. Ayrıca Oldben

(Canada) kömürü için kül ve kükürt miktarı sırasıyla %8'den %0,4'e ve %1,4'den %0,1'e düşürülmüştür.

Cemaloğlu (1987), çalışmasında, Keleş (Bursa), Tunç- bilek (Tavşanlı) ve Seyitömer (Kütahya) linyitlerinin *Meyers* yöntemi uygulanarak anorganik atıklarının giderilmesini incelemiştir. *Meyers* yöntemine dayanılarak yapılan ekstraksiyon çalışmalarında çözücü olarak demir-III-klörür kullanılmış ve değişik parametreler (sıcaklık, asitlik derecesi, derişim, tane büyüklüğü) incelenmiştir. Keleş linyit örneklerinin farklı derişimlerdeki demir-III-klörür çözücülerinin kullanılmasıyla yapılan ekstraksiyonu sonunda sülfat kükürtünün % 83-93'nün piritik kükürtünün % 46-65'nin ve külün % 56-68'nin giderildiği gözlemlenmiştir. Ayrıca rafınatın uçucu madde içeriğinde %59-68 oranında azalma meydana gelmektedir. Cemaloğlu, ayrıca klor gazı ile yapılan ekstraksiyon işlemi sonunda Keleş linyit örnekleri için toplam kükürtün % 51, uçucu maddenin % 65 ve külün % 57 oranında azaldığı sonucuna ulaşmıştır.

Wang ve diğer (1986), alkali işlemi ile kömürden mineral maddenin ayrılması konusunda yaptıkları çalışmada, yüksek kül içerikli Miller Blend (Avustralya) kömürü kullanmışlar ve sodyum hidroksit çözeltisi ile otoklavda 460° K ve basınç altında mineral maddenin %90'nından fazlasını gidermeyi başardıklarını belirtmişlerdir. Bu işlem sırasında ekstrakte edilen başlıca minerallerin kuvars ve kaolin olduğu belirtilmiştir. Böylece kömürdeki kül miktarı %15,5'dan % 2'ye indirilmiştir. Ayrıca reaksiyon hızını incelerken karıştırmalı (otoklav) ve karıştırmaz (teflon pota) iki ayrı reaktör tipi kullanmışlardır. Kül yüzdesinin %15,5'dan % 2,2'ye indirilmesi için 460° K'de gerekli zaman sırasıyla, karıştırmalıda 60 dakika karıştırmazda 270 dakika olarak bulunmuştur. Bu da göstermektedir ki tanecikler içinde veya çevresindeki kostik çözeltinin difüzyonu önemli bir hız belirleyici basamaktır. Tane büyüklüğü etkisini araştırırken daha küçük kömür tanecikleri için kül miktarındaki düşüşün daha fazla olduğu bulunmuştur. En küçük kömür tane boyutu 80-90 µm için kül miktarındaki düşüş %75 iken en büyük kömür tane boyutu 250-500 µ için %58 olarak belirlenmiştir.

1.2.3.1 Asit Liçi

Genellikle C, H, O ve S dışındaki tüm elementler mineral maddeler sınıfına girmekte ve bunlar kil, sülfür, karbonat, oksit, klorür, silikat, hidroksit ve fosfat olarak adlandırılmaktadır (Haykiri ve diğer.,2000). Kuvars, kil, karbonat ve pirit gibi yaygın mineral maddeler genellikle kömürdeki inorganik minerallerin %90'ını oluşturmaktadır (Palmer,1996). Temiz kömür eldesinde genellikle kömür yapısında bulunan inorganik mineraller organik minerallerden ayrılmaktadır (Oliveira,2013). Asit liçi, kömürdeki mineralleri uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılan yöntemdir. Ayrıca, temiz kömür eldesi açısından asit liçi ön zenginleştirme işlemi olarak önemli rol oynamaktadır. Birçok araştırmacı bu konu üzerinde çalışmalar yayınlamıştır (Kronbauer,2013; Ribeiro ve diğer.,2013; Silva ve diğer., 2009; Silva ve diğer., 2012; Arenas-Lago ve diğer., 2012; Cerqueira ve diğer., 2012; Silva ve diğer., 2008; Silva ve diğer., 2011; Silva ve diğer., 2009)

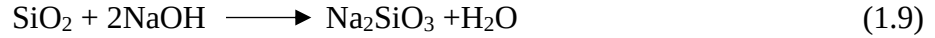
Kömüre uygulanan asidik çözeltilerle yıkama işlemi sadece kömürün yakılması sırasında uygun bir yakıt elde edilmesini sağlamakla kalmayıp aynı zamanda kömürün çözünürlük ve koklaşma gibi özelliklerinin de iyileştirilmesini sağlamaktadır (Opaprakasit ve Scaroni, 2002). Kömür asit liçi ile ilgili birçok araştırma göstermektedir ki asit liçinin esas olarak *ester hidroliz reaksiyonu* ve *Friedel-Crafts* gibi asitle indüklenen kimyasal işlemlerin neden olduğu demineralizasyon işleminden sonra hidroklorik asit ve hidroflorik asitin kömür yapısı ve aktivitesi üzerinde etkin olduğunu göstermektedir (Larsen,1989).



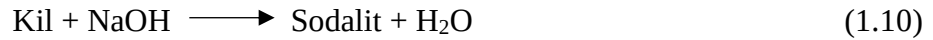
Reaksiyon 1.4 ve 1.5 asit liçi prosesindeki temel reaksiyonları göstermektedir. 1.6 ve 1.7 nolu reaksiyonlar kalsiyum ve magnezyumun düşük asit konsantrasyonunda çözünmesi sırasında gerçekleşmektedir. Reaksiyon 1.8 ise endüktif olarak bağlanmış plazma atomik emisyon spektrografisi ile ölçülen liç çözeltisindeki iyon içeriğinin sonuçlarına göre sadece küçük bir ölçüde (%1'den az) oluşmaktadır (Cui ve diğer., 2015).

1.2.3.2 Kostik Liç

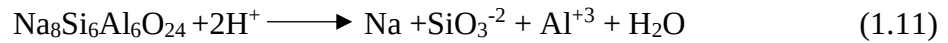
Bu yöntemde, sodyum hidroksit çözeltisi kullanılarak kömürden mineral maddenin giderilmesi incelenmiştir. Yönteme göre sodyum hidroksit çözeltisi ile ılımlı şartlarda (120-190 °C sıcaklıklarda ve basınç altında) kömürden büyük oranlarda mineral maddenin giderildiği görülmüştür. Kömürün en fazla kül yapıcı bileşenleri kuvars ve kil minerallerinin her biri teflon potda kostik çözeltisi ile liç işlemine tabi tutulması sonucu kuvars çözülerek sodyum silikat oluşturmaktadır.



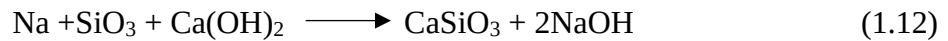
Buna karşın, killer çözünmeyen sodalitlere ($\text{Na}_8\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}$) dönüşmektedir.



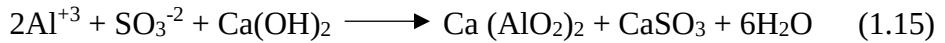
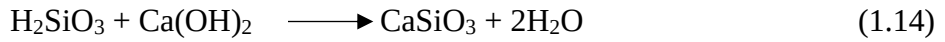
Sodalitin, seyreltik asitle liç işlemine tabi tutulması sonucu (örneğin %2-10 HCl) metasilikat, Na^+ ve Al^{+3} iyonları gibi elementler çözülmemektedir.



Eğer harcanan reaktif madde geri kazanılmak isteniyorsa, siyah liköre kireç ilave edilip rejenere edilebilmektedir.



Asitte eriyebilen sodalit ürünleri kireç ilave edilerek, erimez kalsiyum tuzları olarak çöktürülebilmektedir.



Asitleştirilmiş kömürün filtre edilmesiyle eriyebilir tuzlar hemen yıkandığında, düşük küllü kömür haline gelmektedir (Ahmed, 1991).

1.2.3.3 İyon Değişim Liçi

Ağır nadir toprak elementlerinin (ANTE) yaklaşık %80'i Güney Çin'de iyon adsorpsiyon killlerinden (IAK'ler) üretilmektedir. Kil minerallerinin negatif yüklü yüzeylerindeki nadir toprak elementi (NTE^{3+}) iyonlarının adsorpsiyonları sonucunda oluşmaktadır. İyonik yarıçaplar ne kadar küçük olursa, IAK'lerin ANTE'lerin ana kaynağı olmasının nedeni olan adsorbilite o kadar yükselmektedir. Lantanid büzülmesinden dolayı iyonik yarıçap artan atom sayısı ile azalmaktadır. Genel olarak, IAK'lerdeki NTE'lerin %60-90'ı serbest hidratlı iyonlar yani NH_4^+ iyonları gibi bir çözücü tarafından kolaylıkla değiştirilebilen $\text{NTE}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$ formundaki iyonlardır. Bununla birlikte, $\text{pH} > 7$ 'de yüzeye kimyasal olarak bağlanmış kil-O-NTE²⁺ türlerinin oluşması için hidrolize edilmektedirler. Koloidal faz olarak bilinen bu türler iyon değişim mekanizmasıyla elde edilememektedir (Chi ve Tian, 2008). Öte yandan koloidal fazdaki NTE'ler yüksek maliyetlerle de olsa asitlerde kolayca çözülmemektedir.

1.3 Kömür Artıklarından Nadir Toprak Elementi (NTE) Eldesi

Nadir toprak elementleri, Cerium (Ce), Disprosyum (Dy), Erbium (Er), Europium (Eu), Gadolinyum (Gd), Holmium (Ho), Lantan (La), Lutesyum (Lu), Neodimyum (Nd), Praseodymium (Pr), Prometyum (Pm), Samaryum (Sm), Scandium (Sc), Terbium (Tb), Tülyum (Tm), Ytterbium (Yb) ve Yitriyum (Y) olmak üzere 17 elementi içeren bir gruptur (Lin ve diğer., 2017). Doğal olarak elementel formda bulunmazlar ancak çeşitli minerallerde ve ayrıca kömürde bulunabilmektedir. Başlıca mineral kaynakları Monazit, Bastnasit, Xenotime ve iyon adsorpsiyon killerdir (Nesterenko ve Jones, 1998). Atomik ağırlıklarına dayanarak, nadir toprak elementleri hafif ve ağır nadir toprak elementleri olarak ikiye ayrılmaktadır (Fernandez, 2017). En yaygın bulunanları hafif nadir toprak elementleri olmasına rağmen, ağır nadir toprak elementlerine olan talep daha yüksek olmaktadır. Tablo 1.3’de kullanım alanları ile ilgili daha detaylı liste verilmiştir. Tablo1.3’den de görüldüğü üzere süper iletken elektrik güç hatları, daimi mıknatıslar, hibrit ve elektrikli araçlar, alaşımlar, katalizörler vb. ürünlerin üretiminde yüksek oranda kullanılmaktadır.

Tablo 1.3 Nadir toprak elementleri ve kullanım alanları

Elementler	Endüstriyel Kullanımları								Örnek ürünler ve kullanımları
	Katalizörler	Seramik	Savunma	Cam ve parlatma	Metal alaşımları	Manyetikler	Fosforlar	Cep telefonları	
Sc									Havacılıkta alüminyum alaşımları
Y									LCD ekranlar, LED ışıkları
La									Bateriler,katalizörler
Ce									Katalizörler, cam parlatma, çelik
Pr									Kuvvetli magnetler,uçak motorları
Nd									Kuvvetli magnetler, lazerler, hoparlörler
Sm									Kuvvetli magnetler, kanser tedavilerinde
Eu									LCD ekranlar
Gd									MR, nükleer reaktörlerin kalkanları
Tb									LCD ekranlar, metal alaşımları
Dy									Bilgisayar sabit diskleri, transformatörler
Ho									Kuvvetli magnetler, kübik zirkon
Er									Fiber optikler, lazerler, cam boyama
Tm									Portatif X-Ray makinaları
Yb									Nükleer tıp, paslanmaz çelik
Lu									Katalizörler, petrol rafinerisi
Th									Ark kaynakları, radiometrik yaş belirleme
Ur									Nükleer yakıt ve silahlar

Günümüzde nadir toprak elementlerinin üretimi açısından Çin hakim ülke konumunda bulunmakta ve dünya rezervinin yaklaşık %85'ini çıkarıp ve işlemektedir. Bastnasit yatakları temel olarak Çin'de ve ABD'de görülmekte olup bunun yanında Monazit ve Xenotime yatakları çoğunlukla Avustralya, Brezilya, Çin, Hindistan ve Güney Afrika'da bulunmaktadır. Dünyadaki en büyük nadir toprak elementleri kaynağı olarak adlandırılan

iyon-adsorpsiyon kili çoğunlukla Çin'de bulunmaktadır (Inoue ve diğer., 1996). Son yıllarda, bu ana kaynakların yanı sıra, nadir toprak mineralleri üretmek için yeni kaynakların araştırılması oldukça popüler bir konu olmuştur (Chi ve Tian, 2008; Lin ve diğer., 2017). Yapılan araştırmalar sonucunda kömürün nadir toprak elementleri, altın, gümüş ve platin grubu elementleri içeren bazı eser elementlere sahip olduğu belirtilmektedir (Dai ve Finkelman, 2018). ABD Ulusal Enerji Teknoloji Laboratuvarı'nın raporuna göre, Colorado, Wyoming, Arizona ve Utah'da bulunan bilinen kömür rezervlerinden 6 milyon MT NTE üretilebilirken Batı Virginia, Virginia, Kentucky ve Pennsylvania'da bulunan madenlerden buna ek olarak 5 milyon MT NTE üretilebilmektedir. Günümüzde kömür ve kömür yan ürünleri nadir toprak elementlerinin üretimi için önemli bir kaynak olarak kabul edilmektedir. Uçucu kül ve kömürün yanı sıra, tortul (sedimenter) fosfat yatakları da önemli miktarda NTE içermektedir. Özellikle, fosforlardaki ağır nadir toprak elementlerinin konsantrasyonu birincil NTE kaynağı olarak kabul edilmektedir (Dutta ve diğer., 2016).

1.3.1 Araştırmanın Amacı

Doktora çalışmanın bu kısmında birincil amaç, kömür artık malzemesi olarak adlandırılan şist ve killerden nadir toprak elementleri (NTE) ekstraksiyonu ve konsantre edilmesi ile ilgili yeni bir süreç teknolojisinin araştırılması ve geliştirilmesidir. Ekstraksiyon ve geri kazanım teknolojileri yüzey kimyasındaki değişime dayanmakta ve hali hazırda Güney Çin'de ticari ağır nadir toprak elementleri üretimi için uygulanan düşük maliyetli iyon değişimi liç tekniklerini kapsamaktadır. Araştırmanın ön liç sonuçlarının detaylı incelenmesi ve yayınlanan makalelerin değerlendirilmesi sonucu kömür bünyesinde bulunan iyon adsorbsiyon nadir toprak elementleri iki farklı türde ortaya çıkmaktadır. Birincisi coulombic etkileşim adsorbsiyonu sonucu oluşan iyonik türler ikincisi ise hidroliz sonucu oluşan nadir toprak elementleri olarak tanımlanmaktadır. Her biri benzersiz bir ekstraksiyon stratejisi gerektirmektedir. Birincisi, alkil amonyum klorür gibi bir iyonik sıvı kullanılarak kolayca çözülebilirken, ikincisi sodyum silikat gibi bir polielektrolit kullanılarak ayrılabilir veya kısmen eritilebilmektedir. Her iki durumda da

NTE adsorpsiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılması daha verimli liç uygulamalarına yol açmaktadır. Seçilen liç yönteminin orta derece pH değerlerinde (genel olarak pH 3-5 aralığında) uygulanması asit tüketiminden doğan maliyetlerin azalması sağlanmaktadır.

Yapılan çalışmanın belirlenen alt hedefleri arasında;

- Önerilen iyon değişimi liçi işlemine uygun killerin tanımlanması, toplanması ve karakterize edilmesi.
- Ağır ve kritik NTE'lerini kilden kazanmak için özel olarak seçilmiş yeni çözücülerin kullanılması ile iyon değişim liç teknolojisinin geliştirilmesi bulunmaktadır.

1.3.2 Araştırmanın Getireceği Yenilikler

Lantanit serisindeki 15 nadir toprak elementinden ağır nadir toprak elementleri daha hafif olanlardan fazla talep görmekte böylece değerleri önemli ölçüde artmaktadır. Ağır nadir toprak elementlerinin (ANTE) ana kaynakları bozunmuş killerde (örneğin; kaolin, illit ve simektit) tipik olarak %0,05-0,2 NTE içeriği olarak bulunan iyon adsorpsiyon killeridir.

Düşük cevher derecelerine rağmen, düşük madencilik ve zenginleştirme maliyetleri bu yatakları ekonomik olarak cazip kılmaktadır. Lantanitler kil yüzeylerinde fiziksel olarak adsorbe edildiklerinden, monazit ve ksenotimler gibi nadir toprak mineralleri (NTM) için gerekli olan pahalı pirometalurjik işlemler kullanılmadan kolayca kazanılabilmektedir. Günümüzde iyon adsorpsiyon killeri dünyadaki ANTE üretiminin %80'ini oluşturmaktadır (Voßenkaul, 2015). Uzun yıllar boyunca kimyagerler lantanitlerin ayrılmasında önemli rol üstlenmişlerdir. Bu elementlerin ayrılması kimyasal ve fiziksel özelliklerinde (özellikle iyonik yarıçaplardaki) belirgin benzerliklerden ve ayrıca koordinasyon bileşiklerinin oluşumundaki esnekliklerinden dolayı önemli ölçüde zorluklara neden olmaktadır. Ayrıca, doğada iz konsantrasyon seviyelerinde bulunmaktadırlar. Bu durum grup halinde ya da ayrı olarak ayrılma zorlaştırmaktadır. Lantan ayırma yöntemleri hakkında birçok makale bulunmaktadır

ancak bunlar arasında yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), iyon kromatografisi (IC) ve kılcal elektroforezi (CE) en fazla kullanım alanına sahip olanlarıdır (Inoue ve diğer., 1996; Knight ve diğer.,1984; Kutun ve diğer., 1999; Kutun ve diğer.,2000; Nesterenko ve Jones,1998; Öztekin ve Erım, 2000; Öztekin ve Erım,2001; Raut ve diğer., 2004; Sanvoto ve Verma,2003; Voßenkaul,2015). İyon adsorpsiyon killeri granit gibi nadir bulunan dünyaca zengin konakçı kayaların yerinde yıpranmasının bir sonucu olarak oluşmaktadır. Kil mineralleri özellikle kaolin, silika (SiO_2) tetrahedra ve alüminyum (Al_2O_3) oktahedra olmak üzere iki katmanda yer almaktadır.

Bu minerallerin oluşturulması işlemi sırasında çapraz bağlı polihedral Si^{4+} ve Al^{3+} iyonlarının bir kısmı düşük formal yüklerin katyonları ile izomorfik olarak oluşmaktadır (örn., Si^{4+} için Al^{3+} ve Al^{3+} için Fe^{2+}). Bu durum sulu ortama bırakıldıklarında kil mineral parçacıklarının bazal yüzeylerine negatif olarak yüklenmeleri neden olmaktadır. Üç değerlikli nadir toprak iyonları (NE^{3+} gibi) aynı sulu ortamda da mevcutsa negatif yüklü bazal yüzeylerde adsorbe olmakta ve nadir toprak açısından zengin iyon adsorpsiyon killeri oluşturmaktadırlar. Adsorpsiyon mekanizması için itici güç coulomb çekimdir. Bu nedenle yük yoğunluğuna, kimyasal potansiyellere ve ilgili iyonların iyonik yarıçaplarına bağlı olarak diğer katyonlar tarafından kolayca yerleri değiştirilebilmektedir.

1970'lerin başında iyon adsorpsiyon kil cevherleri 1M NaCl çözeltileri ile zenginleştirilmekteyken sonraki yıllarda NE^{3+} iyonlarının oksalik asit ile çökeltilmesi yapılmıştır. 1980'lerin başında, 1M NaCl çözeltisi yerine ayrıştırıcı olarak ~ 0,3M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kullanılmaya başlanmıştır. Günümüzde halen $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ağır NTE geri kazanımı için tercih edilen çözeltilerdir. İyon değiştirme mekanizması, ilgili iyonların hidrasyon entalpileri ile kolayca açıklanabilmektedir. Tablo 1.4'de NE^{3+} iyonlarının yarıçapları ile atom sayısı arasındaki ilişki verilmektedir.

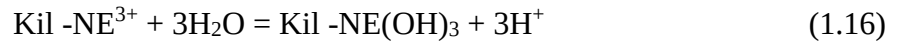
Tablo 1.4 NE^{3+} iyonlarının yarıçapları ile atom sayısı arasındaki ilişki (Chi ve Tian, 2008)

Katyon	İyon Yarıçapı (Å)	ΔH_{hyd} (kJ/mol)
La³⁺	1,06	- 3285
Ce³⁺	1,03	-3340
Pr³⁺	1,01	-3384
Nd³⁺	0,99	-3420
Pm³⁺	0,98	-3445
Sm³⁺	0,96	-3465
Eu³⁺	0,95	-3508
Gd³⁺	0,94	-3522
Tb³⁺	0,92	-3553
Dy³⁺	0,91	-3577
Ho³⁺	0,89	-3621
Er³⁺	0,88	-3647
Tm³⁺	0,87	-3668
Yb³⁺	0,86	-3715
Lu³⁺	0,85	-3668
Li³⁺	0,68	-520
Na³⁺	0,95	-406
NH₄⁺	1,48	-322
Cs⁺	1,69	-276

Tablo 1.4 tüm NE^{3+} iyonlarının Na^+ ve NH_4^+ iyonlarına göre daha fazla negatif hidrasyon entalpisi (ΔH_{hyd}) iyonuna sahip olduğunu göstermektedir. İlk iyonun bulk içinde kalma eğiliminin daha yüksek olduğunu, bu da daha sonraki iki iyonun neden iyon adsorpsiyonlu killerden NE^{3+} iyonlarının ayrıştırılması için çözücü olarak kullanıldığını açıklamaktadır. Ayrıca bu durum, Na^+ iyonlarının ΔH_{hyd} 'ının NH_4^+ iyonlarına göre daha negatif olması sonucunda iyon değişimi için 1980'lerin başında neden kullanıldığının açıkça göstergesidir.

Tablo 1.4 ayrıca, NE^{3+} iyonlarının yarıçaplarının artan atom sayısı ile azaldığını ve artan lantanid iyonlarının yük yoğunluğunun artan atom ağırlığı ile arttığını göstermektedir. Bu durum ağır nadir toprak elementlerindeki iyonların katman yapılı kil mineralleri yüzeylerinde hafif nadir toprak elementlerindeki iyonlarından daha kolay bir şekilde adsorbe edilmesine izin vermekte ve iyon adsorpsiyonlu killerin ağır nadir toprak elementlerinin ana kaynağı olduğuna dair bir açıklama getirmektedir.

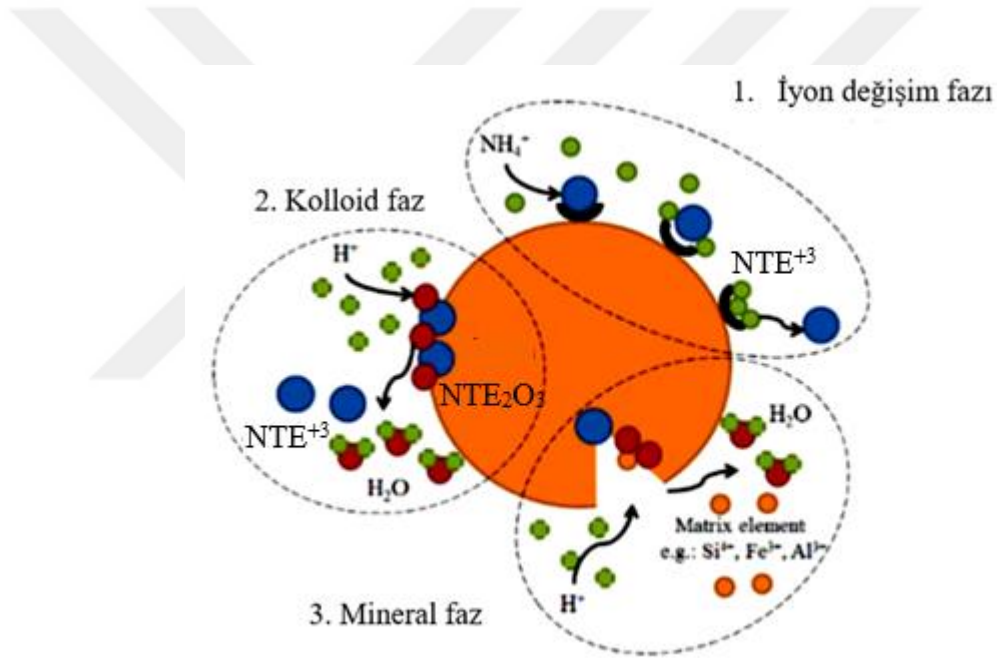
Kil mineralleri jeolojik zaman ölçeğinde ağır nadir toprak elementleri için seçici filtre (veya toplayıcı) olarak görev yapmaktadır. Son zamanlarda ABD Jeolojik Araştırma merkezinin (USGS) çalışmaları ve bazı özel incelemeler sonucunda düzgün harmanlanmış killeri, ince kömür tabakası, taban kili, artık kayalar, uçucu kül ve dip külü gibi kömür ve kömür atığı ürünlerinde önemli miktarda NTE bulunduğunu göstermektedir (Rozelle ve diğer., 2016). NETL komisyonu altında Tetra Tech, USGS kömür veri tabanını analiz ettiğinde ABD kömür ve kömür yan ürünlerinden elde edilebilecek olan NTE miktarlarını 500 mg/l sınır tenör değeri ile beş batı eyaletinde 6 milyon mt ve dört doğu eyaletinde (West Virginia, Virginia ve Kentucky) 4,9 milyon ton olarak tahmin etmektedir. Kittanning kömür yatağındaki kömür yan ürününden alınan numuneler üzerinde yapılan bir dizi iyon değişimi liç testi sonucunda çözücü olarak 1M $(NH_4)_2SO_4$ kullanılarak %72-89 aralığında nadir toprak elementinin geri kazanıldığı görülmektedir (Rozelle,2016). Kilde adsorbe olan nadir toprak iyonları aşağıdaki gibi hidrolize uğramaktadır:



Coulombic çekimi ile adsorbe edilen NE^{3+} iyonları, Na^+ ve NH_4^+ iyonları ile kolayca iyon değiştirebilirken hidroliz ürünü örneğin $NE(OH)_3$ ile kolayca değiştirememektedir. Hidroliz ürünleri yalnızca asit liçi ile geri kazanılabilen adsorbe edilmiş nadir toprakların *kolloidal fazı* olarak adlandırılmaktadır (Moldoveanu ve Papangelakis, 2013). Genel olarak, kolloidal faz incelenen spesifik NE iyonlarına bağlı olarak pH> 6-7 arasında oluşmaktadır. Bu nedenle, geleneksel iyon değişimi liçi için en uygun pH 5,0- 5,5 ile sınırlı olmaktadır. Hidrolizin kapsamı ve kil yüzeylerinde oluşan kolloidal faz miktarları

bozunma koşulları, ana kayanın doğası, pH, sıcaklık, basınç ve redoks koşullarına bağlı olarak değişmektedir.

Şekil 1.11 NTE'lerin farklı şekillerde dağılımını gösteren bir modeli temsil etmektedir: (1) NTE^{3+} iyonları, coulombic çekim kuvveti sonucu adsorbe edilmekte ve dolayısıyla NH_4^+ iyonları kullanılarak basit iyon değişimi liçine elverişli olan, (2) hidroliz tarafından oluşturulan kolloidal faz ve (3) NTE^{3+} iyon değişirme liçiyle ekstrakte edilemeyen kristal kafes iyonları olarak gösterilmektedir (Fernandez,2017).



Şekil 1.11 Kil minerallerinde bulunan nadir toprak elementlerinin (NTE^{3+}) potansiyel adsorpsiyon mekanizması (Voßenkaul ve diğer., 2015)

Günümüzde kolloidal faz basitçe $1\text{M } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kullanılarak geri kazanılmamaktadır. Örneğin, Orta Appalachian kömürleri, kireçtaşı ve dolomit gibi alkali mineralleri içermekte bu da kil mineralleri üzerindeki NE^{3+} iyonlarının hidrolize maruz kaldıklarını göstermektedir. Bu hidroliz maruziyeti kolloidal NTE oluşumuna yol açmakta ve NTE'lerin standart iyon değişimi liç yöntemlerini kullanarak kazanılmasını zorlaştırmaktadır. Bu nedenle, bu çalışmanın amacı adsorbe edilmiş NTE türlerinde ara

yüzey kimyası kullanarak basit asit liçinden ziyade koloidal fazda bulunan nadir toprak elementlerinin kazanılma olasılığının araştırılmasıdır. Önerilen çalışmanın başarısı yalnızca asit tüketimini ortadan kaldırarak işleme maliyetini düşürmekle kalmayacak aynı zamanda düşük pH liçine eşlik eden çevresel etkileri de en aza indirecektir.

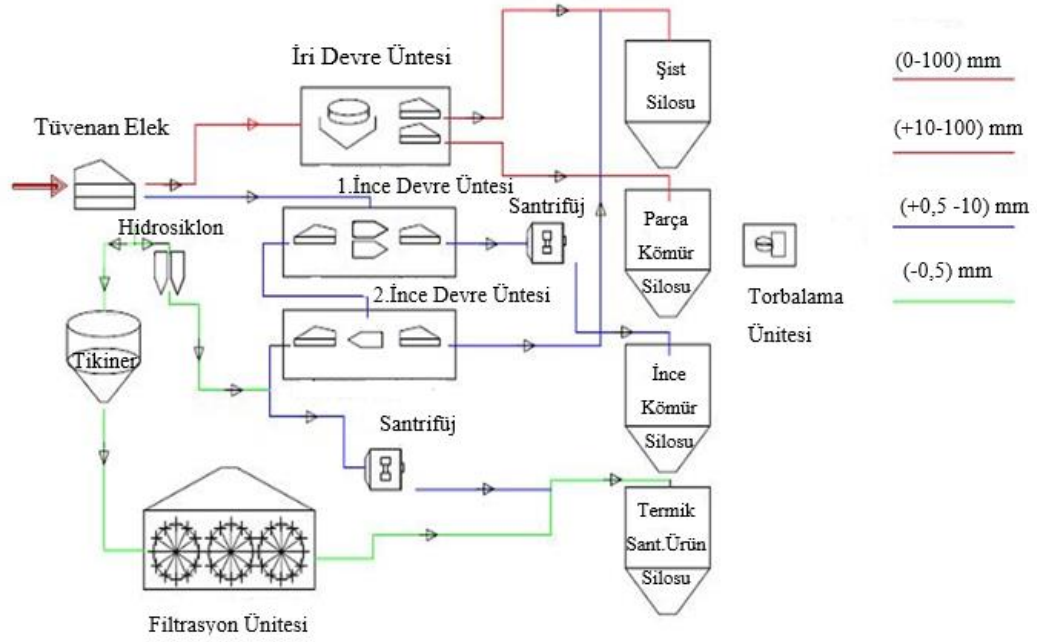


BÖLÜM İKİ

MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Malzeme

Tez çalışması kapsamında Zonguldak Kozlu lavvar tesisinden (Şekil 2.1) alınan taş kömürü numunesi kullanılmıştır. 2006 yılından beri faaliyet gösteren tesisin kapasitesi 250 ton/saattir. Lavvar tesisinde tüvenan kömür 10 mm ve 0,5 mm eleklerde yaş olarak elenerek 3 fraksiyona ayrılmaktadır. 100-10 mm tüvenan kömür Drewboy ünitesinde zenginleştirildikten sonra +10 mm parça kömür ve +10 mm şist elde edilmektedir. 10-0,5 mm tüvenan kömür ise ağır ortam siklonlarında zenginleştirilerek temiz kömür, ara ürün ve ince şist elde edilmektedir. -0,5 mm boyutundaki şlam kömür ise filtrasyon ünitelerinde filtre edildikten sonra 10-0,5 mm ara ürün ile homojen bir şekilde karıştırılarak %47 küllü termik santral yakıtı elde edilmektedir. %9-11 küllü ağır ortam siklonu temiz kömür konsantresi ise kok fırınlarında kullanılmaktadır. Kozlu maden ocağından yıllık ortalama 225 bin ton santral yakıtı, 133 bin ton lave üretilmektedir. Doktora tez çalışmasında 10-0,5 mm ağır ortam siklonu temiz kömür konsantresinden alınan yaklaşık 50kg %9-11 küllü taşkömürü kullanılmıştır.



Şekil 2.1 Kozlu lavvarı akım şeması

2.1.1 Karakterizasyon Çalışmaları

Zonguldak Kozlu lavvar tesisinden alınan 50kg temsili taşkömürü numunesi konileme/dörtleme yöntemi ile yarılanmış ve 25 kg'ı oksitlenmemesi için vakumlu poşetlerde havası alınarak arşive ayrılmıştır. Kalan 25 kg numuneden ise riffle yardımı ile 1kg temsili numune alınarak tane boyutu, kül, nem, kalori, kükürt gibi numune temel özelliklerinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Besleme malı analiz sonuçları Tablo 2.1 ve 2.2'de verilmiştir. Tablo 2.1'den görüldüğü üzere besleme malı kül oranı %10,62, üst ısı değeri 7715 kcal/kg, toplam kükürt oranı %0,39 S, sabit karbon oranı ise %62 C olarak belirlenmiştir. Tablo 2.2'de belirtilen kömür numunesi kimyasal analiz sonuçlarına dayanarak besleme malı %54 SiO₂, %8,5 Fe₂O₃ ve %8,5 CaO ve %22,46 Al₂O₃ içermektedir. Besleme malı tane boyut analizi yapılmış ve sonuçlar Tablo 2.3 ve Şekil 2.2'de sunulmuştur.

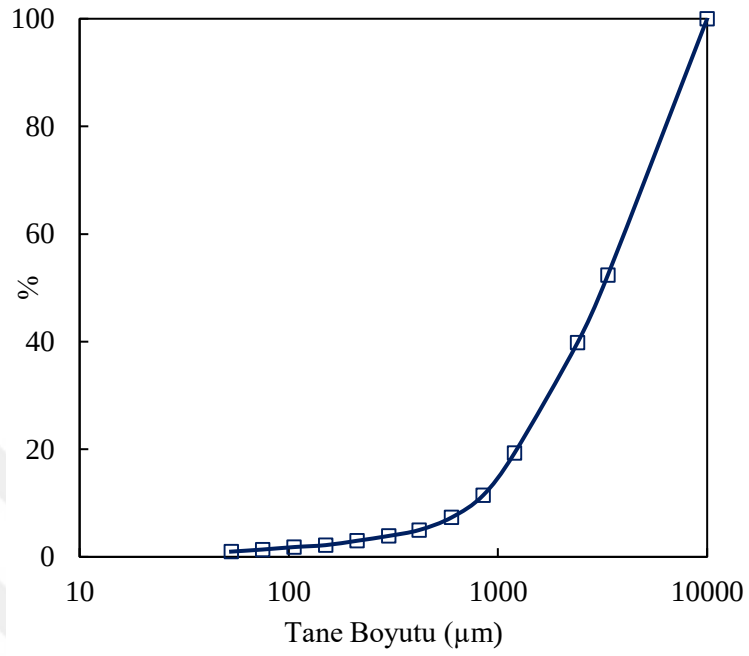
Tablo 2.1 Besleme malı analiz sonuçları

Uçucu Madde Oranı (%)	28,1
Kül (%)	10,62
Toplam S (%)	0,39
Üst ısı değeri (kcal/kg)^a	7715
Sabit Karbon (%)	62,06

^aKuru baz

Tablo 2.2 Besleme malı kömür külü kimyasal analiz sonuçları

	(%)
SiO₂	54,39
MgO	2,67
Fe₂O₃	8,51
CaO	8,51
Al₂O₃	22,46
Na₂O	0,44
K₂O	1,69
MnO	0,15
TiO₂	0,12
SO₃	0,96
K. K	0,09



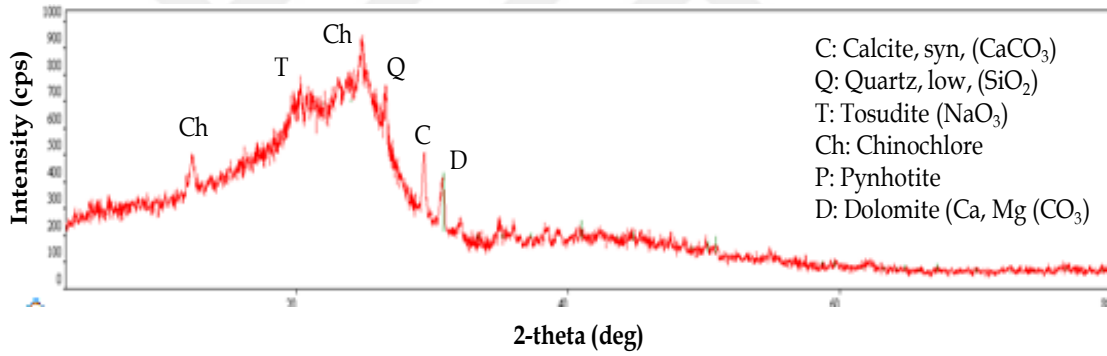
Şekil 2.2 Besleme malı elek analizi kümülatif elek altı eğrisi

Tablo 2.3 Besleme malı elek analizi sonuçları

Tane Boyutu	Ağırlık (%)	Kümülatif E.Ü.	Kümülatif E.A.
-10, +3,35	47,65	47,65	100,00
-3,35 +2,4	12,55	60,20	52,35
-2,4 +1,20	20,50	80,70	39,80
-1,2 +850	7,85	88,55	19,30
-850 +600	4,13	92,68	11,45
-600 +420	2,33	95,01	7,32
-420 +300	1,10	96,11	4,99
-300 +212	0,90	97,01	3,89
-212 +150	0,81	97,82	2,99
-150 +106	0,36	98,18	2,18
-106 +75	0,46	98,63	1,82
-75 +53	0,39	99,02	1,37
-53	0,98	100,00	0,98
toplam	100,00		

Şekil 2.2 ve Tablo 2.3’ de verilen besleme malı elek analiz sonuçlarına incelendiğinde numunenin %80’inin 1,2 mm’nin üzerinde kaldığı tespit edilmiştir. 500 mikronmetre tane boyutunun altında miktarın %5 değerlerinde kalmasının sebebi tesiste ince malzemeyi filtre edip ayırmalarından kaynaklanmaktadır.

Numunenin XRD analizi, RIGAKU-Dmax-2200 PC ekipmanı kullanılarak, 20 kV ve 40 mA’da Cu-Ka radyasyonu ile çalışan toz X ışını kırınımı (XRD) ile gerçekleştirilmiştir. Numunenin XRD paternleri Şekil 2.3’de gösterilmektedir. Şekil 2.3’de verilen XRD kırınım diyagramına dayanarak, kömür numunesi çoğunlukla kil, pirotit, dolomit, kalsit ve kuvars mineralleri içermektedir.



Şekil 2.3 Besleme malı XRD sonuçları

2.2 Yöntem

Tez çalışmasında yaklaşık 50 kg Zonguldak Kozlu taşkömürü numunesi kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar sırasında uygulanan akım şeması Şekil 2.4’de verilmiştir. Besleme malı numunesi -150 µm tane boyutuna öğütülerek kömür bünyesinde yaygın olarak bulunan ve kül yapıcı mineraller olarak adlandırılan kuvars ve kilden arındırılmak amacıyla flotasyon işlemine tabi tutulmuştur.

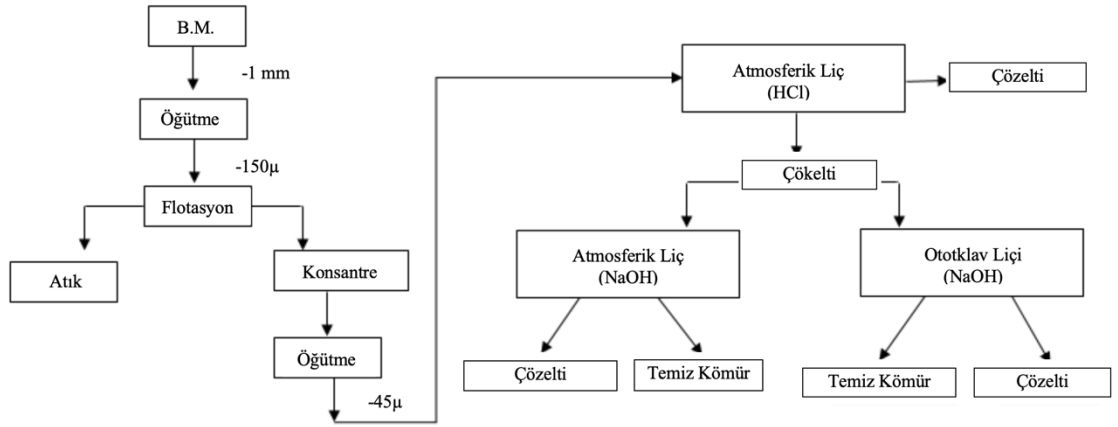
Flotasyon test sonuçları ağırlık verimi, kül içeriği ve yanabilir verim değerleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Yanabilir verim aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Yanabilir Verim (\%) = \left[\frac{Mc(100-Ac)}{Mf(100-Af)} \right] \times 100 \quad (2.1)$$

Ac: temiz kömür kül % ; Af: besleme malı kül % ; Mc: temiz kömür % ağırlığı; Mf: besleme malı % ağırlığı

Şekil 2.4’de sunulduğu üzere flotasyon konsantresi liç testleri için besleme malı numunesi olarak kullanılmıştır. Flotasyon konsantresi içerisinde kalan karbonat ve silikat grubu mineralleri gidermek amacıyla sırasıyla atmosferik koşullarda NaOH liçi ve NaOH liç konsantresine HCl liçi uygulanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda kömür bünyesinde bulunan silikatların ve tuzların kostik liç ile ilk aşamada kül atma başarısını önemli ölçüde olumsuz etkilediği görülmüş bu nedenle testlere önce HCl liçi ve HCl liç konsantresine uygulanan NaOH liçi ile devam edilmiştir. Atmosferik şartlar altında liç işlemi başarısının belli bir seviyede kalması sonucu HCl liç ürününe otoklavda yüksek basınç ve sıcaklıkta NaOH liçi deneyleri yapılmıştır.

-10 mm tane boyutundaki taşkömürü numunesinin tamamı 1 mm altında olacak şekilde çeneli kırıcıda birincil kırma işlemine tabi tutulmuştur. 1mm tane boyutunun altındaki kömür örneği öğütme testlerinde kullanılmış ve kaba flotasyon için belirlenen 150 µm tane boyutunun altına indirgeme işlemi için yaş öğütme süresi tayin edilmiştir.



Şekil 2.4 Deneysel çalışma akım şeması

Yaş öğütme ile bilyalı değirmende -150 µm tane boyutuna indirilen taş kömürü numunesi filtre edildikten sonra kaba flotasyon testlerinde kullanılmıştır. Kaba flotasyon testleri sonucu elde edilen kömür konsantresine kömür analizleri yapılmış ve numune 45µm tane boyutuna öğütülmüştür. Öğütme sonucu tane boyut analizi HORIBA LA-950 marka lazer tane boyut dağılımı analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Analiz sonucu elde edilen tane boyut dağılımı Ek-1 de detaylı olarak sunulmaktadır. 45 µm altına öğütülen kömür konsantresi liç testlerinde (NaOH/HCl liçleri) besleme malı olarak kullanılmıştır.

Kömür atığına uygulanması planlanan iyon değişim liçi işleminin ön testleri farklı pH'larda, temas sürelerinde ve sıcaklıklarda NTE klorür çözeltilerinde doğal numuneler kullanılarak (Sigma-Aldrich, Georgia Kaolin Killeri) suni iyon adsorpsiyon killeri hazırlanmıştır. Hazırlanan suni killer ICP / MS yöntemi ile analiz edilmiştir. Örnekler daha sonra farklı derişimlerde çözücüler kullanılarak iyon değişimi liç testlerine tabi tutulmuştur. Tez çalışması kapsamında yapılan bütün deneyler üç kez tekrarlanmış ve elde edilen ortalama değerler tezde sunulmuştur.

BÖLÜM ÜÇ

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kömür Örneklerinin Hazırlanması

3.1.1 *Kırma*

Zonguldak Kozlu lavvarından alınan -10 mm tane boyutundaki taşkömürü numunesi tamamı 1 mm altında olacak şekilde çeneli kırıcıda birincil kırma işlemine tabi tutulmuştur. Sonrasında 1mm'lik elekten elenerek kontrol edilen kömür numunesinin +1 mm tane boyutundaki malzemeye merdaneli kırıcı ile ikincil kırma işlemi uygulanmıştır. Besleme malı numunesinin tamamı kontrollü bir şekilde %100'ü -1mm olacak şekilde hazırlanmıştır. 24 kg kırılmış kömür numunesi konileme dörtleme yöntemiyle harmanlanmış ve riffle numune bölücü aracılığı ile 1'er kg'lık numuneler yaş öğütme testleri ve sonrasında uygulanacak proseslerde kullanılmak üzere oksitlenmemesi için vakumlu poşetlerle havası alınarak depolanmıştır.

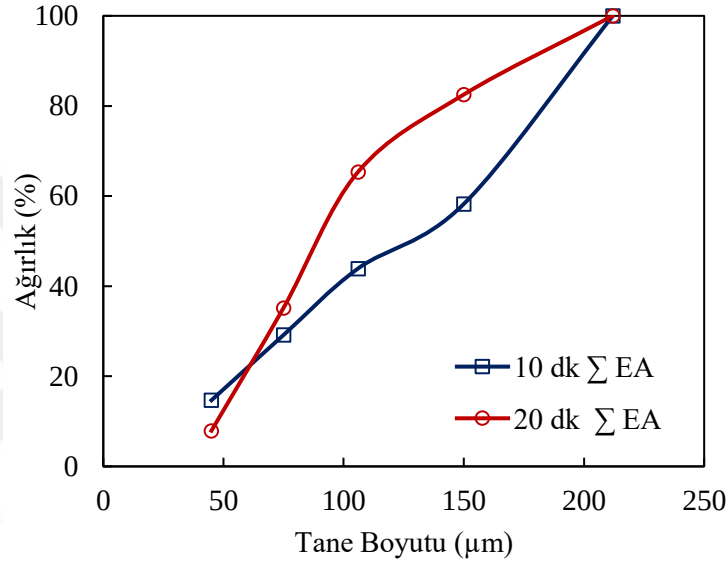
3.1.2 *Öğütme*

Tamamı -1 mm'ye kırılan besleme malı numunesi bilyalı değirmende yaş öğütme testlerine tabi tutulmuş ve öğütme süresi test sonuçları Şekil 3.1'de belirtilmiştir. Değirmen şarj hesabı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\emptyset = [(\pi * D^2)/4] * L * d * V_p \quad (3.1)$$

$\emptyset$ = Değirmen şarjı, D= Değirmen çapı, L= Değirmen uzunluğu, d= Bilya yoğunluğu
 V_p = Değirmen doluluk oranı

Öğütme testleri için gerekli değirmen hesapları yapılmış ve %35 dolulukta, %65 pülp oranında yapılması planlanan öğütmeler sonucunda pülp miktarı 1,53 kg olarak belirlenmiştir. Her bir belirlenen öğütme süresi için testler tekrarlanıp elek analizleri yapılmıştır.



Şekil 3.1 Yaş öğütme test sonuçları

Öğütme test sonuçlarının verildiği Şekil 3.1 incelendiğinde bilyalı değirmende 20 dk'lık yaş öğütme sonucunda malzemenin %80'i 150µm tane boyutunun altına geçmiştir. 45µm altı malzeme yüzde ağırlığı ise %8 dir. Öğütme sonucunda malzemenin yaklaşık %45'inin 150-75 µm tane aralığında dağıldığı görülmektedir.

3.2 Kömür Flotasyonu

Bilyalı değirmende yaş öğütme sonucu 150 µm altına öğütülen numune ile kaba flotasyon testlerine başlanmıştır. Deneylerde Denver tipi flotsayon makinesi ve 2lt'lik selül kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan reaktifler, literatür çalışması sonucunda belirlenmiştir. Kaba flotasyon için kullanılan reaktif türleri ve miktarları Tablo 3.1'de verilmiştir.

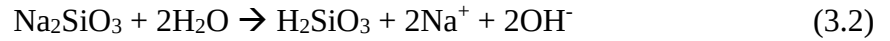
Tablo 3.1 Reaktif türleri ve miktarları

Reaktif Adı	Kullanım Amacı	Miktar (g/t)
Na₂SiO₃, MERCK, 122,06 g/mol	Bastırıcı/Dağıtıcı	1000/3000/5000
Gazyağı	Toplayıcı	50/300/550
MIBC, Aerofroth 70 (Solvay)	Köpürtücü	20/50/80

Tablo 3.1’de belirtildiği üzere flotasyon deneylerinde bastırıcı olarak Na₂SiO₃, toplayıcı olarak gazyağı ve köpürtücü olarak da Aerofroth 70 kullanılmıştır. Reaktif miktarları detaylı literatür taraması ve yapılan ön testler sonucunda belirlenmiştir.

Taşkömürü doğal hidrofobik özellik taşımaktadır ve bu özelliğini daha da arttırmak amacıyla gazyağı kullanılmaktadır. Gazyağı gibi iyonlaşmayan toplayıcılar sadece apolar kısımdan oluşmaktadır. Apolar kısımdan oluşan bu toplayıcılar doğal hidrofobik minerale eklenerek konsantre tenörünü ve verimi arttırmaktadır.

Deneylede bastırıcı/dağıtıcı olarak Na₂SiO₃ kullanımı pülp içerisinde aşağıda belirtilen reaksiyonlara uygun olarak iyone olur ve anyonik türler oluşturur. Pülp içerisinde üç anyonik tür oluşmaktadır: OH⁻, HSiO⁻³ ve SiO⁻²₃. OH⁻ iyonu pülpün pH’ını artırırken, HSiO⁻³ ve SiO⁻²₃ silikat minerallerinin dispersiyonunda ve bastırılmasında etkili olmaktadır. Kömür yüzeylerini kaplayan şlamın dağılmasını sağlamakta ve silis minerallerini bastırmaktadır.

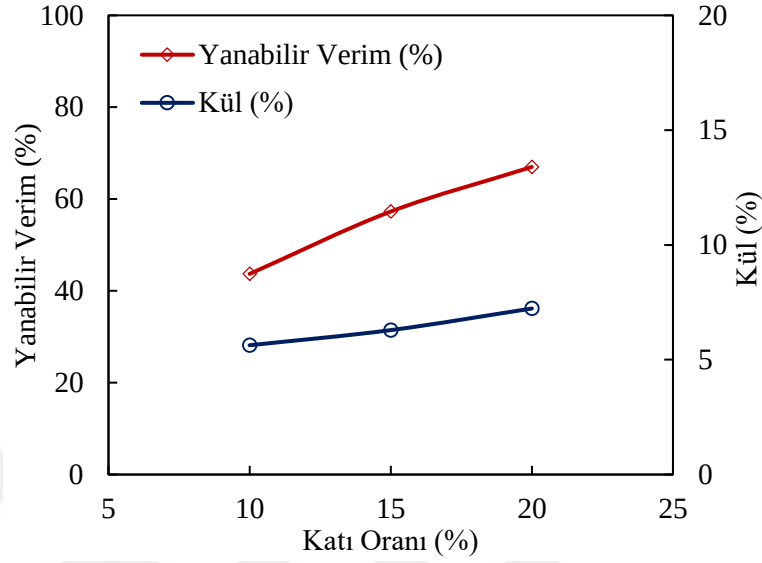


Köpürtücü olarak düşük molekül ağırlıklı alkol bazlı Aerofroth 70 kullanılmıştır. Özellikle ince tane içeren kömür flotasyonunda nötral ve hafif bazik ortamda aerofroth 70 kullanımı oldukça etkili olmaktadır. Ayrıca oldukça dayanıklı bir reaktiftir ve böylece topladığı cevheri hücre dışına taşıyabilmektedir.

3.2.1 Katı Oranının Flotasyon Üzerindeki Etkisi

Kaba flotasyon için katı oranı belirleme testlerinde 150µm tane boyutuna öğütülmüş taşkömürü numunesi doğal pH’da 20g/t Aerofroth 70, 300g/t Gazyağı ve 1000g/t Na₂SiO₃ kullanılarak 15dk boyunca %10-15 ve 20 katı oranlarında testlere tabi tutulmuştur. Deney koşulları aşağıda belirtilmiş sonuçlar Şekil 3.2’de verilmiştir.

Tane boyutu: -150 µ	pH: Doğal (7-8)
Kondüsyonlama süresi: 3dk	Koşullandırma süresi: 2 dk
Flotasyon süresi: 15 dk	Sıcaklık: 25 °C
Katı oranı: %10-15-20	Devir: 1058 dev/dak
Bastırıcı: 1000 g/t Na ₂ SiO ₃	Toplayıcı: 300 g/t Gazyağı
Köpürtücü: 20 g/t Aerofroth 70	



Şekil 3.2 Katı oranının flotasyon üzerindeki etkisi

Şekil 3.2’de verildiği üzere 1000 g/t Na_2SiO_3 , 300 g/t Gazyağı ve 20 g/t Aerofroth 70 kullanılarak yapılan flotasyon denemelerinde en iyi sonucun %10 katı oranında; %5,63 kül, %43,69 yanabilir verim ile kazanıldığı belirlenmiştir. Yapılan testler sonucunda, en düşük küllü temiz kömür konsantresi %10 katı oranı kullanıldığında elde edilmiştir. Katı oranı arttıkça yanabilir verim değerleri artmakta ancak buna paralel olarak konsantre kül değerlerinde de yükseliş gözlenmektedir.

3.2.2 Toplayıcı-Köpürtücü Miktarı Belirleme Deneyleri

Testlerde kullanılan toplayıcı ve köpürtücü reaktiflerinin miktarlarının değişiminin flotasyon kül ve yanabilir verim değerine etkisini belirlemek amacıyla aşağıda verilen koşullarda testler yapılmış ve sonuçlar Şekil 3.3- 3.4 ve 3.5’de sunulmuştur.

Tane boyutu: -150 μ

pH: Doğal (7-8)

Kondüsyonlama süresi: 3dk

Koşullandırma süresi: 2 dk

Flotasyon süresi: 15 dk

Sıcaklık: 25 $^{\circ}\text{C}$

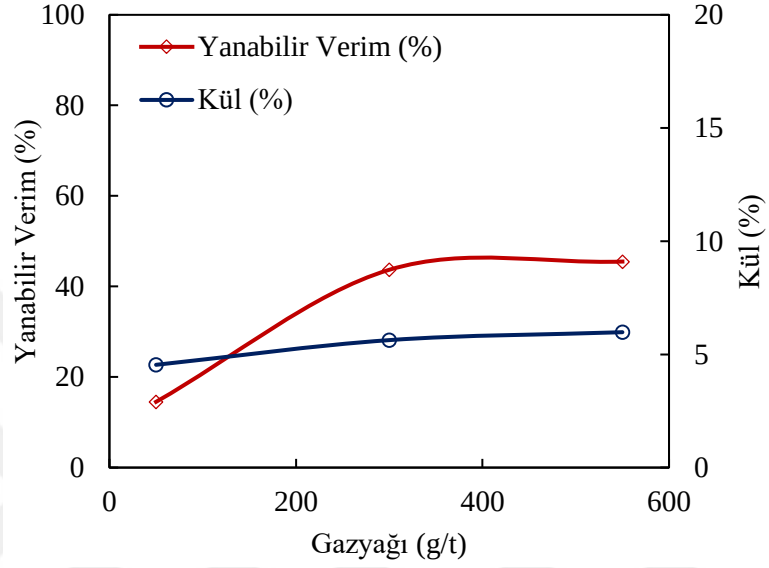
Katı oranı: %10

Devir: 1058 dev/dak

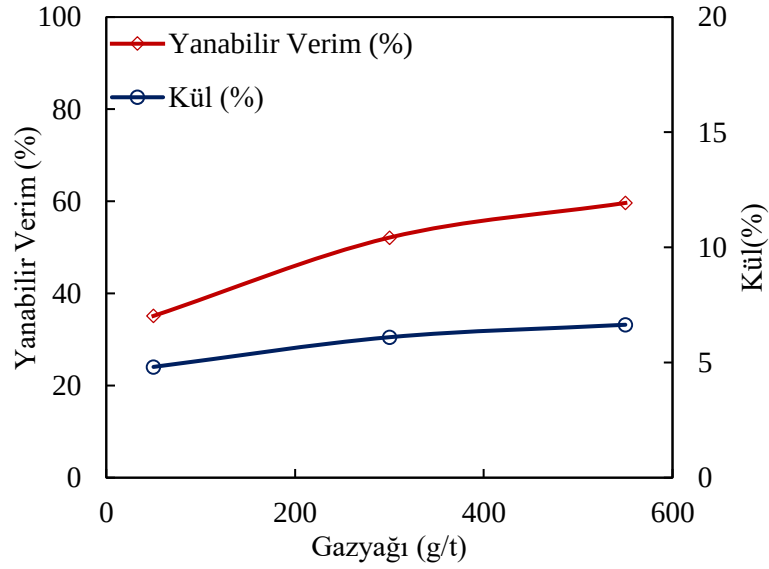
Bastırıcı miktarı: 1000 g/t

Toplayıcı miktarı: 50-300-550g/t

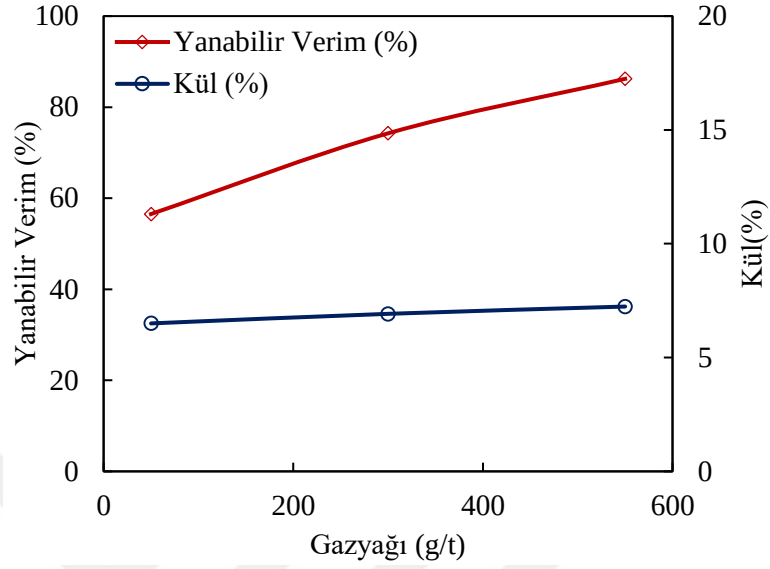
Köpürtücü miktarı: 20-50-80 g/t



Şekil 3.3 1000 g/t Na_2SiO_3 , 20 g/t Aerofroth 70 kullanımında farklı gazyağı miktarlarının flotasyona etkisi



Şekil 3.4 1000 g/t Na_2SiO_3 , 50 g/t Aerofroth 70 kullanımında farklı gazyağı miktarlarının flotasyona etkisi



Şekil 3.5 1000 g/t Na_2SiO_3 , 80 g/t Aerofroth 70 kullanımında farklı gazyağı miktarlarının flotasyona etkisi

Şekil 3.3-3.5’de sunulan deney sonuçları incelendiğinde, 20 g/t Aerofroth 70 ve 550 g/t Gazyağı kullanımında yanabilir verim değeri %45 ve kül değeri %6 iken toplayıcı miktarı sabit tutulup, köpürtücü miktarı 80 g/t’a çıkarıldığında yanabilir verim %86’ya yükselmesine rağmen kül oranı %6 dan %7,5’a yükselmektedir. Aynı şekilde, 20 g/t Aerofroth 70 ve 50 g/t Gazyağı kullanımında kül değeri %4,54 ve yanabilir verim değeri %14,52 iken toplayıcı miktarı sabit tutulup, köpürtücü miktarı 80 g/t’a çıkarıldığında yanabilir verim %56,53’e yükselmesine rağmen kül oranı %4 den 6,5’a yükselmektedir.

Sonuçlar açıkça görülmektedir ki köpürtücü ve toplayıcı miktarındaki artış yanabilir verimi artırmasına rağmen kömür kül değerini de aynı ölçüde yükseltmektedir. Sonuç olarak kabul edilebilir bir yanabilir verim değeri ve düşük kül yüzdesi sağlayan %10 katı oranı, 300 g/t Gazyağı ve 20 g/t Aerofroth 70 kullanılarak gerçekleştirilmiş olan test sonucunda kömür kül değeri %5,63’e düşürülebilmiş ve yanabilir verim değeri ise %43,69 olarak gerçekleşmiştir.

3.2.3 Bastırıcı Miktarı Belirleme Deneyleri

Bastırıcı miktarındaki değişimin flotasyon kül ve yanabilir değerine etkisini belirlemek amacıyla aşağıda verilen koşullarda testler yapılmış ve sonuçlar Şekil 3.6 ve 3.7’de sunulmuştur.

Tane boyutu: -150 μ

pH: Doğal (7-8)

Kondüsyonlama süresi: 3dk

Koşullandırma süresi: 2 dk

Flotasyon süresi: 15 dk

Sıcaklık: 25 $^{\circ}$ C

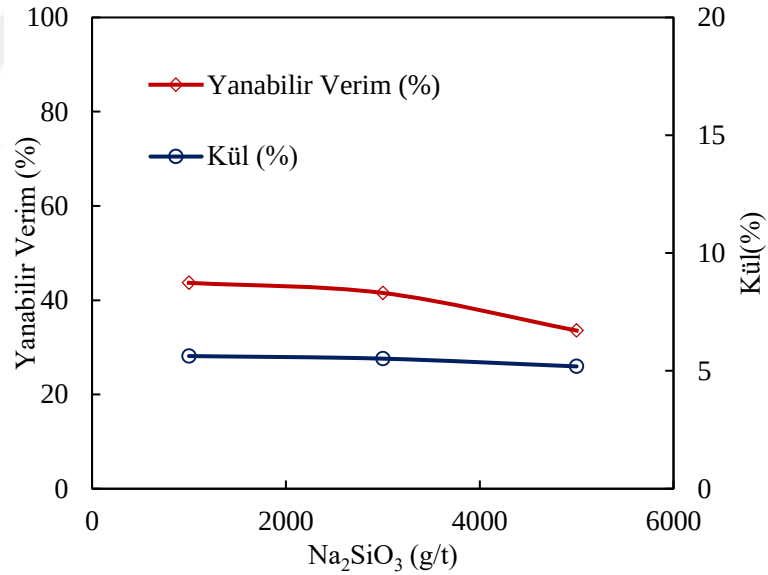
Katı oranı: %10

Devir: 1058 dev/dak

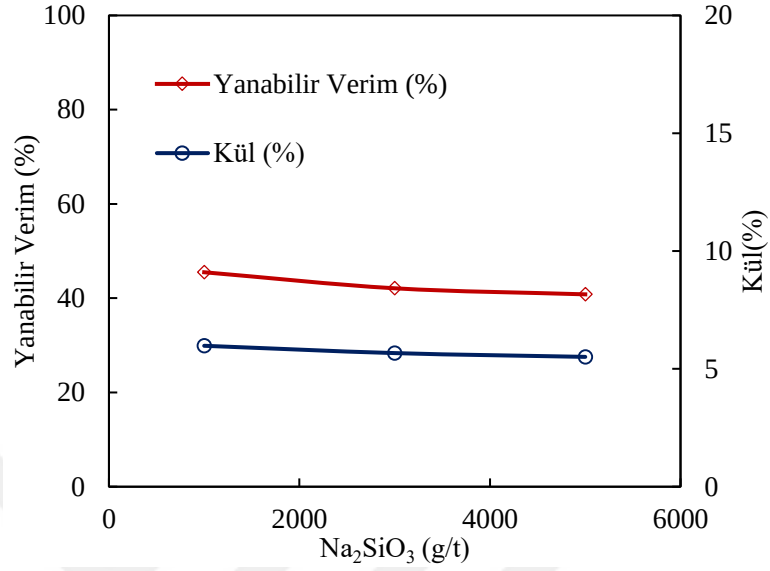
Bastırıcı Miktarı: 1000-3000-5000 g/t

Toplayıcı miktarı: 50-300-550 g/t

Köpürtücü miktarı :20 g/t



Şekil 3.6 300g/t Gazyağı, 20 g/t Aerofroth 70 ve farklı miktarlarda Na_2SiO_3 kullanımının flotasyona etkisi



Şekil 3.7 550 g/t Gazyağı, 20 g/t Aerofroth 70 ve farklı miktarlarda Na₂SiO₃ kullanımının flotasyona etkisi

Şekil 3.6 ve 3.7’de sunulan deney sonuçları incelendiğinde toplayıcı miktarı 300 g/t iken bastırıcı miktarlarının 1000g/t’den 5000g/t’a yükseltilmesi kül oranı %5,63’den %5,19’a % 7,82’lik bir düşüşe neden olurken yanabilir verim değerleri de %43’den %33’e düşmüştür. Aynı şekilde toplayıcı miktarı 550 g/t’a çıkarıldığında kül oranı %5,98’den %5,51’e düşmesine rağmen yanabilir verim değerleri %45’den %40’a düşmektedir.

Düşük küllü kömür eldesine yönelik olarak yapılan kaba flotasyon testleri sonucunda, kullanılan test parametreleri aralığında uygun reaktif miktarları 300 g/t Gazyağı, 1000 g/t Na₂SiO₃ ve 20 Aerofroth 70 olarak belirlenmiştir. Test sonucunda %44 yanabilir verim ile %5,6 küllü kaba kömür konsantresi elde edilebilmiştir. Flotasyon testi sonuçları Tablo 3.2’de ve temiz kömür konsantresi ve artığına uygulanan kimyasal analiz sonuçları Tablo 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.2 Optimum şartlar altında üretilen kaba flotasyon konsantresi kül/kalori değerleri

	Ağırlık (%)	Kül (%)	ÜİD*(kcal/kg)	Yanabilir Verim (%)
Konsantre	41,57	5,63	8130	43,69
Artık	58,43	14,17	7273	56,31
Besleme Malı	100	10,62	7715	100

* Üst ısı değer

Tablo 3.3 Kaba flotasyon konsantresi ve artığı kömür külü full kimyasal analiz sonuçları

(%)	Besleme Malı	Konsantre	Artık
SiO₂	54,39	52,78	56,65
MgO	2,67	2,85	2,54
Fe₂O₃	8,51	7,00	9,58
CaO	8,51	6,03	10,27
Al₂O₃	22,46	24,06	21,32
Na₂O	0,44	0,72	0,24
K₂O	1,69	1,43	1,87
MnO	0,15	0,08	0,20
TiO₂	0,12	0,11	0,13
SO₃	0,96	0,99	0,94
K. K	0,09	0,07	0,01

Tablo 3.3’de verilen sonuçlar incelendiğinde besleme malı kömür külü analiz sonuçlarına kıyasla Fe₂O₃ değeri %8,5’den %7’ye düşürülmüş, CaO değeri ise %8,5’den %6’ya indirilmiştir. Şekil 3.9’da verilen XRD analizinde de açıkça görüldüğü üzere konsantre içerisinde pirotit (Fe_(1-x)S) oranı azalırken artık içerisinde artmaktadır. Bu durum Fe₂O₃ değeriindeki düşüşü net bir şekilde açıklamaktadır. SiO₂ değerinde büyük oranda değişiklik gözlenmemiştir. Bunun nedeni kömür yıkama tesisi konsantresi olan besleme malı içerisindeki serbest SiO₂’nin büyük kısmının uzaklaştırılmış olması, dolayısıyla mevcut kömür numunesinin SiO₂ içeriğinin kömür yapısında bulunmasıdır. Tablo 3.4 ve 3.5’de flotasyon konsantre ve atığına uygulanan kömür analiz sonuçları sunulmaktadır. %5,53 kül değerinde ve %66 sabit karbon oranında üst ısı değeri 8054

kcal/kg olan temiz kömür konsantresi elde edilmiştir. Tablo 3.6’da verilen flotasyon atığının kömür analiz sonuçları ise %13 kül ve %58 sabit karbon içermekte üst ısı değeri ise 7218 kcal/kg olarak elde edilmiştir.

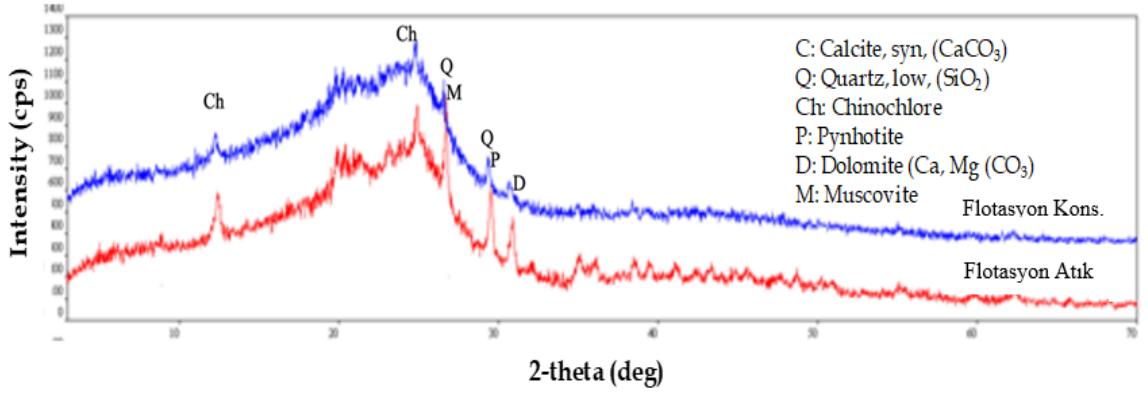
Tablo 3.4 Kaba flotasyon nihai konsantresine uygulanan kömür analiz sonuçları

	Orjinal Baz	Kuru Baz
Nem %	0,67	-
Kül %	5,53	5,57
Uçucu Madde %	27,80	27,99
Sabit Karbon %	66,00	66,45
Toplam Kükürt %	0,40	0,40
Alt Isıl Değeri kCal/kg	7795	7852
Üst Isıl Değeri kCal/kg	8054	8130

Tablo 3.5 Kaba flotasyon nihai artığına uygulanan kömür analiz sonuçları

	Orjinal Baz	Kuru Baz
Nem %	0,76	-
Kül %	13,66	13,76
Uçucu Madde %	26,64	26,84
Sabit Karbon %	58,94	59,39
Toplam Kükürt %	0,37	0,37
Alt Isıl Değeri kCal/kg	6981	7039
Üst Isıl Değeri kCal/kg	7218	7273

Kaba flotasyon konsantre ve artığı kömür külüne uygulanan XRD analizlerinin sonuçları Şekil 3.9’da sunulmuştur.



Şekil 3.9 Flotasyon konsantre ve artık XRD analiz sonuçları

Şekil 3.9’da verilen XRD analizi difraktogramları incelendiğinde, besleme malı içerisinde bulunan kil, pirotit, dolomit, kalsit ve kuvars minerallerinin konsantre içerisindeki miktarları azalırken artık içerisindeki miktarlarının arttığı gözlenmektedir.

3.3 Flotasyon Devre Tertibinin Yanabilir Verim ve Kül Değeri Üzerindeki Etkisi

Düşük küllü kömür konsatresi eldesi amacıyla besleme malı numunesine kaba flotasyona ek olarak 2 temizleme ve 1 süpürme aşamalarından oluşan flotasyon testleri uygulanmış test akım şeması Şekil 3.8’de sonuçlar Tablo 3.2’de verilmiştir. Temizleme ve süpürme flotasyonu şartları aşağıda verilmiştir.

1. Temizleme;

Tane boyutu: -150 μ

Kondüsyonlama süresi: 3dk

Flotasyon süresi: 15 dk

Katı oranı: %10

Bastırıcı Miktarı: 500 g/t

pH: Doğal (7-8)

Koşullandırma süresi: 2 dk

Sıcaklık: 25 °C

Devir: 1058 dev/dak

Köpürtücü miktarı :10 g/t

2.Temizleme;

Tane boyutu: -150 μ

Kondüsyonlama süresi: 3dk

Flotasyon süresi: 15 dk

Katı oranı: %10

Bastırıcı Miktarı: 250 g/t

pH: Doğal (7-8)

Koşullandırma süresi:2 dk

Sıcaklık: 25 °C

Devir: 1058 dev/dak

Köpürtücü miktarı :5 g/t

Süpürme;

Tane boyutu: -150 μ

Kondüsyonlama süresi: 3dk

Flotasyon süresi: 15 dk

Katı oranı: %10

Toplayıcı Miktarı: 150 g/t

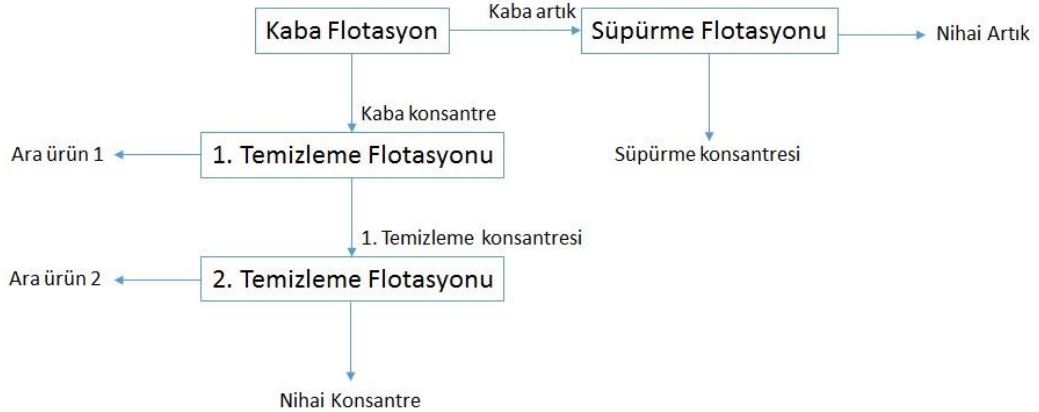
pH: Doğal (7-8)

Koşullandırma süresi:2 dk

Sıcaklık: 25 °C

Devir: 1058 dev/dak

Köpürtücü miktarı :10 g/t



Şekil 3.8 Temizleme-süpürme işlemlerini kapsayan flotasyon testleri akım şeması

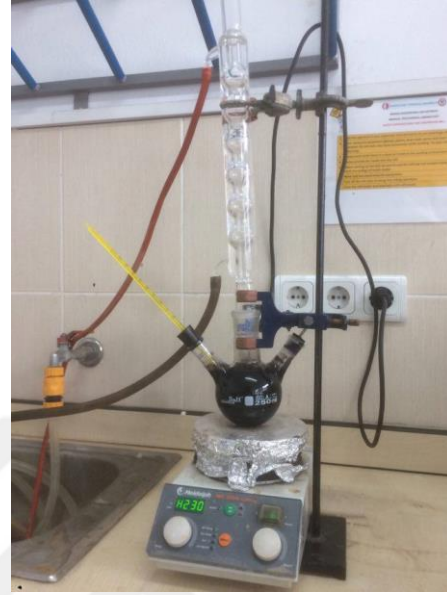
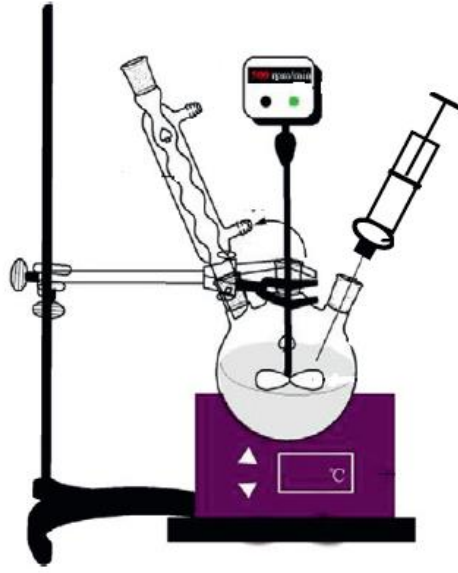
2 temizleme ve 1 süpürme içeren flotasyon akım şemasının uygulanması ile elde edilen sonuçların sunulduğu Tablo 3.6 incelendiğinde nihai konsantre olarak elde edilen ürünün %4 kül içerdiği görülmektedir. Yanabilir verim değeri %4 gibi çok düşük bir değer olan bu konsantre %5 kül içeren kaba konsantreden üretilmektedir. Söz konusu kaba konsantre yanabilir verim değeri %38 civarında gerçekleşmiştir.

Tablo 3.6 Temizleme-süpürme flotasyonu deney sonuçları

	Ağırlık (%)	Kül (%)	Yanabilir Verim (%)
Nihai Kons	3,99	3,98	4,28
Ara Ürün 1	21,26	6,18	22,33
Ara Ürün 2	10,36	5,09	11,01
Süpürme Kons	21,21	6,03	22,30
Nihai Artık	43,18	17,07	40,08
Toplam	100	10,65	100

3.3 Liç Testleri

Liç testleri öncesi yapılan flotasyon denemelerinde yaklaşık %5 küllü temiz kömür kaba flotasyon ile üretilmiştir. Yapılan paralel 10 flotasyon deneyi sonucunda, yaklaşık 680 g, ortalama %5 küllü kaba flotasyon temiz kömür konsantresi atmosferik liç testlerinde kullanılmak üzere elde edilmiştir. Elde edilen konsantreden kareleme dörtleme yöntemiyle alınan yaklaşık 50'şer g malzeme kullanılarak öğütme işlemine girmeden (-150 μ) ve tamamı -75 μ ,- 45 μ altında olacak şekilde bilyalı agat değirmende kontrollü olarak öğütülerek farklı tane boyutlarının liç işlemi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Devamında ise değişen molarite, katı oranı, sıcaklık değerlerinde liç testleri uygulanmıştır. Atmosferik liç düzeneği Şekil 3.10'da verilmiş ve otoklavda uygulanan kostik liç deneyinde Parr marka sıcaklık kontrollü 1 litrelik titanyum otoklav kullanılmıştır. Kullanılan otoklavın en yüksek sıcaklık değeri 350 °C ve ulaşabildiği bar değeri 345 bardır.



Şekil 3.10 Atmosferik liç düzeneği (ODTÜ Maden Müh. Bl. Cevher Haz. Lab.) (Kişisel arşiv,2016)

Şekil 3.10'da verilen test düzeneği kullanılarak atmosferik şartlar altında %37'lik MERCK HCl ve 40g/mol MERCK NaOH kullanılarak farklı molaritelerde hazırlanan liç solüsyonunun manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde termometre ile sıcaklık değeri testler için belirlenen sıcaklık değerlerine sabitlendikten sonra öğütülmüş flotasyon konsantresi solüsyona ilave edilmiş ve gaz çıkışı olmaması için soğutucu yardımı ile hacimsel balans kontrol altına alınmıştır. Sıcaklık değeri sabitlendikten sonra liç süresi başlatılmıştır. Testler için tayin edilen liç sürelerinde atmosferik liç testleri sonucunda numune soğumaya bırakılarak sonrasında filtre edilmiştir. Atmosferik şartlarda uygulanan liç testleri sonrası konsantre sıcak saf su ile pH nötr olana dek yıkanmıştır. Konsatreden alınan numune nem ve kül analizi için etüvde kurumaya bırakılmış ve nem ölçümünden sonra katı oranı ayarlanarak aynı numune ile liç testlerine devam edilmiştir.

3.3.1 Kaba Flotasyon Konsantresine Uygulanan Kostik Liç Deneyleri

Kömür kaba flotasyonu sonrası elde edilen konsantreye farklı tane boyutu, sıcaklık, molarite ve liç sürelerinde kostik liç testleri uygulanmıştır. Deneylerde kullanılan parametreler Tablo 3.7’de liç koşulları ise aşağıda belirtilmiştir.

Tane boyutu: -45/-75/-150 μ

Sıcaklık: 40/60/80 °C

Liç Süresi: 1-3-5 saat

Basınç: Atmosferik

NaOH: 1/2,5 /4 M

pH: 14

Karıştırma Hızı: 1000 rpm

Katı oranı: % 5/10/15

Çözücü: NaOH 40g/mol MERCK

Tablo 3.7 Kaba flotasyon konsantrisine uygulanan kostik liç parametreleri

Tane Boyutu (µm)	Liç Süresi (saat)	Sıcaklık(°C)	Katı Oranı (%)	Molarite (NaOH)
- 45	3	40	5	1
- 45	3	40	10	1
- 45	3	40	15	1
- 45	3	40	5	2,5
- 45	3	40	10	2,5
- 45	3	40	15	2,5
- 45	3	40	5	4
- 45	3	40	10	4
- 45	3	40	15	4
- 45	3	60	5	1
- 45	3	60	10	1
- 45	3	60	15	1
- 45	3	60	5	2,5
- 45	3	60	10	2,5
- 45	3	60	10	2,5
- 45	3	60	10	2,5
- 45	3	60	10	2,5
- 45	3	60	15	2,5
- 45	3	60	5	4
- 45	3	60	10	4
- 45	3	60	15	4
- 45	3	80	5	1
- 45	3	80	10	1
- 45	3	80	15	1
- 45	3	80	5	2,5
- 45	3	80	10	2,5
- 45	3	80	15	2,5
- 45	3	80	5	4
- 45	3	80	10	4
- 45	3	80	15	4
- 75	3	80	15	4
- 150	3	80	15	4
- 45	1	80	15	4
- 45	5	80	15	4

3.3.1.1 Sabit Katı Oranı ve Sıcaklık Değerlerinde Molarite Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

%5/10/15 katı oranı ve sabit 40°C sıcaklıkta molarite değişiminin temiz kömür % kül ve kül atma başarısı üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney sonuçları Şekil 3.11-3.12 'de verilmiştir. Deney şartları aşağıda belirtilmiştir.

Tane boyutu: -45 μ

Sıcaklık: 40 °C

Liç Süresi: 3 saat

Basınç: Atmosferik

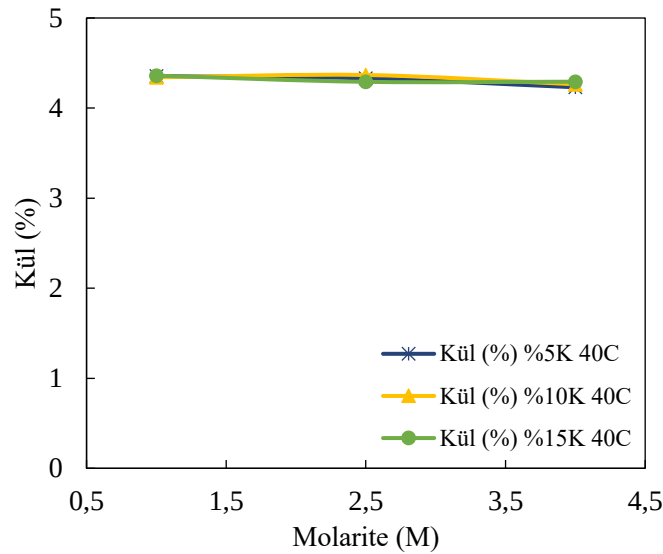
NaOH: 1/2,5 /4 M

pH: 14

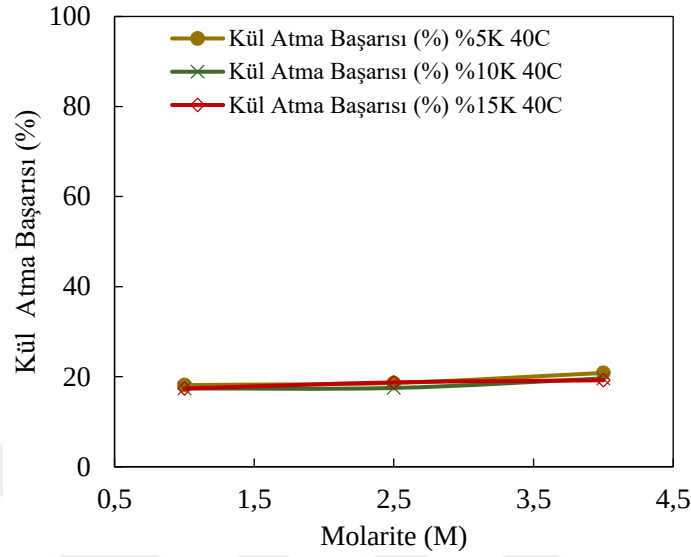
Karıştırma Hızı: 1000 rpm

Katı oranı: % 5/10/15

Çözücü: NaOH 40g/mol MERCK



Şekil 3.11 40°C sıcaklık ve %5-10-15 katı oranında molarite değişiminin %kül değerine etkisi



Şekil 3.12 40°C sıcaklık ve %5-10-15 katı oranında molarite değişiminin %kül atma başarısına etkisi

Şekil 3.11 ve 3.12’den anlaşılabacağı üzere, sabit 40°C sıcaklık ve değişen katı oranlarında molarite değişiminin temiz kömür % kül değeri üzerinde bir etkisi görülmemiştir. 1M NaOH kullanılarak yapılan deneylerde %kül değerinin %4,35 iken 4M NaOH kullanımında %kül değerinin %4,23 olarak belirlenmiştir. 40°C sıcaklık değerinde katı oranı ve molarite değişimi liç işlemi üzerinde belirgin bir etki yaratmamıştır.

%5/10/15 katı oranı ve sabit 60°C sıcaklıkta molarite değişiminin temiz kömür % kül ve kül atma başarısı üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney sonuçları Şekil 3.13 ve 3.14’de verilmiştir. Deney şartları aşağıda belirtilmiştir.

Tane boyutu: -45 μ

Sıcaklık: 60 °C

Liç Süresi: 3 saat

Basınç: Atmosferik

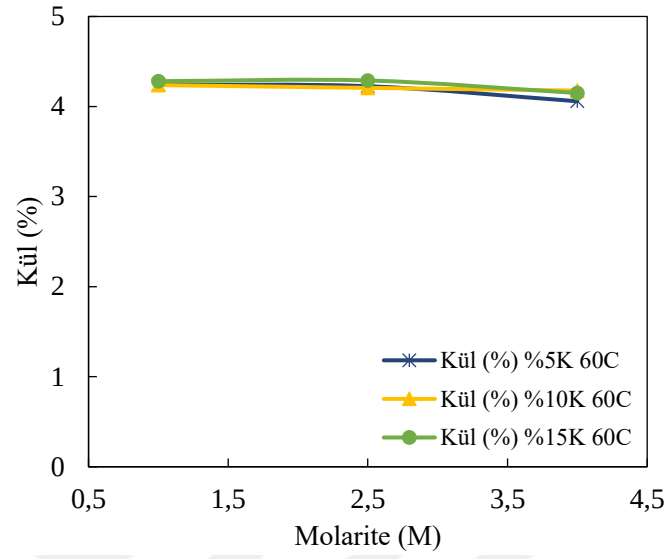
NaOH: 1/2,5 /4 M

pH: 14

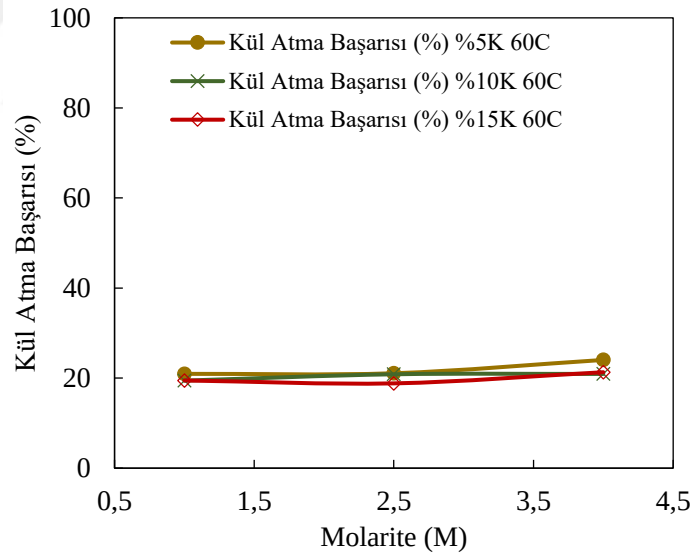
Karıştırma Hızı: 1000 rpm

Katı oranı: % 5/10/15

Çözücü: NaOH 40g/mol MERCK



Şekil 3.13 60°C sıcaklık ve %5-10-15 katı oranında molarite değişiminin %kül değerine etkisi



Şekil 3.14 60°C sıcaklık ve %5-10-15 katı oranında molarite değişiminin %kül atma başarısına etkisi

60 °C sıcaklık değeri ile yapılan kostik liç sonuçları Şekil 3.13 ve 3.14 incelendiğinde 40 °C’de uygulanan liç deneyleri sonuçları ile paralellik göstermektedir. Molaritenin artmasıyla besleme malında %5,63 olan kül değeri %4’e düşmüştür. Ancak katı oranındaki değişimin liç işlemi üzerinde belirgin bir etkisi görülmemiştir. 60°C sıcaklık

değerinde katı oranı ve molarite değişiminin liç işlemi üzerinde etkisi 40°C ile paralellik göstermektedir.

%5/10/15 katı oranı ve sabit 80°C sıcaklıkta molarite değişiminin temiz kömür % kül ve kül atma başarısı üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney sonuçları Şekil 3.15 ve 3.16’da verilmiştir. Deney şartları aşağıda belirtilmiştir.

Tane boyutu: -45 μ

Sıcaklık: 80 °C

Liç Süresi: 3 saat

Basınç: Atmosferik

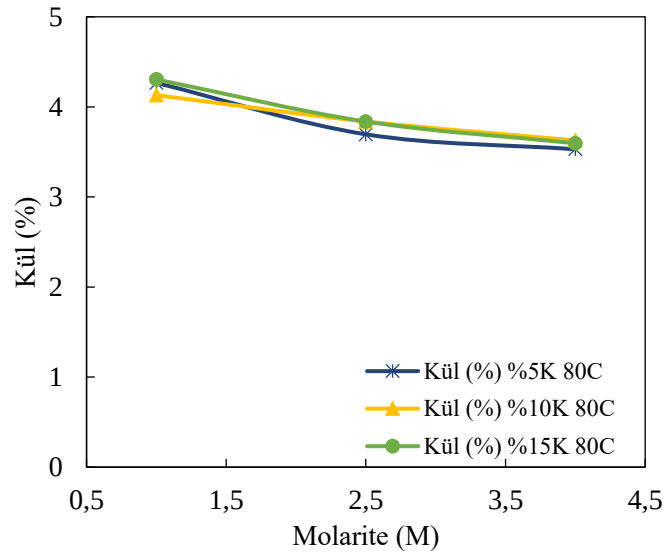
NaOH: 1/2,5 /4 M

pH: 14

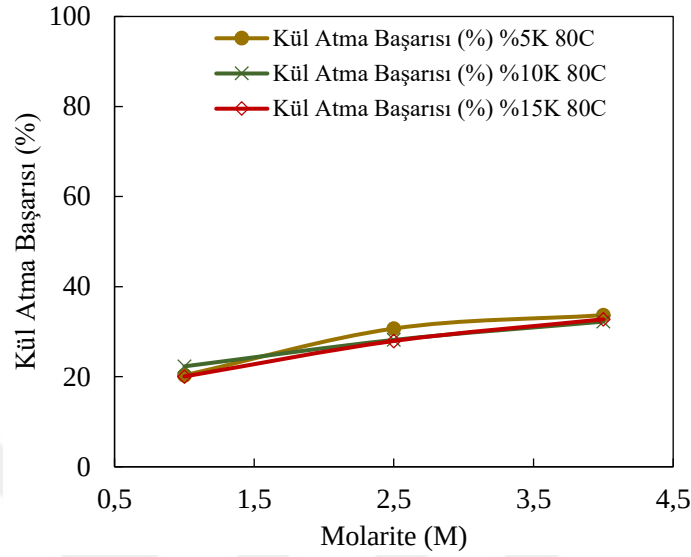
Karıştırma Hızı: 1000 rpm

Katı oranı: % 5/10/15

Çözücü: NaOH 40g/mol MERCK

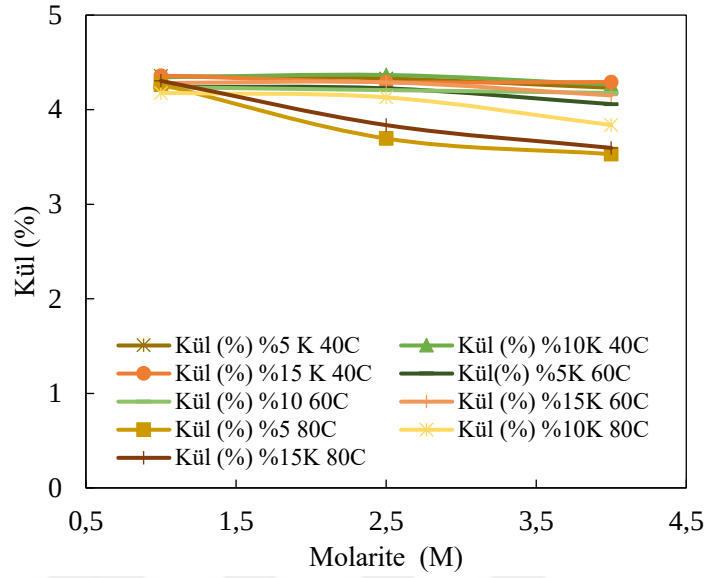


Şekil 3.15 80°C sıcaklık ve %5-10-15 katı oranında molarite değişiminin %kül değerine etkisi

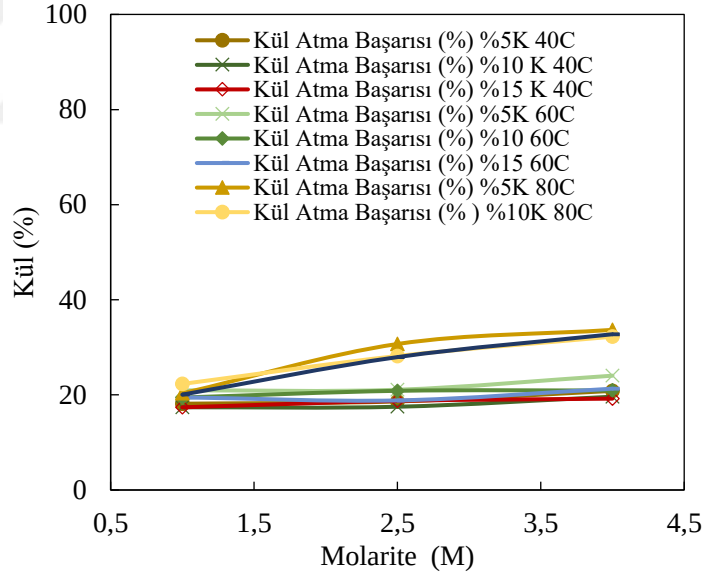


Şekil 3.16 80°C sıcaklık ve %5-10-15 katı oranında molarite değişiminin %kül atma başarısına etkisi

Şekil 3.15 ve 3.16 incelendiğinde %5 katı oranı ve 80 °C sıcaklık değerleri sabit tutulduğunda molarite değerinin 1M'dan 4M'a yükselmesi ile kül değeri %4,27'den %3,53'e indirilmiştir. Kül atma başarısı da %20'den %33'e yükselmektedir. %10 katı oranı ve 80 °C sıcaklık değerleri sabit tutulduğunda molarite değerinin 1M'dan 4M'a yükselmesi ile kül değeri %4,13'den %3,63'e indirilmiştir. Kül atma başarısı da %22'den %32'e yükselmektedir. %15 katı oranı ve 80 °C sıcaklık değerleri sabit tutulduğunda molarite değerinin 1M'dan 4M'a yükselmesi ile kül değeri %4,30'dan %3,60'a indirilmiştir. Kül atma başarısı da %20'den %32'ye yükselmektedir. Katı oranındaki değişimin % kül ve kül atma başarısı üzerindeki etkisi olmamakla birlikte, sıcaklığın artmasıyla artan molarite değerleri % kül ve kül atma başarısını önemli ölçüde değiştirmektedir. 80°C sıcaklık değerinde katı oranındaki değişim sonucu %kül ve kül atma başarısında 40 ve 60 °C'de uygulanan liç işlemlerine paralel sonuçlar elde edilmiş ancak farklı molarite değerleri ile liç işlemi performansının değiştiği gözlenmiştir. Elde edilen sonuçların her bir sıcaklık değeri için toplu gösterimi Şekil 3.17-3.18'de gösterilmiştir.



Şekil 3.17 40-60-80 °C sıcaklıkta %5-10-15 katı oranında molarite değişiminin %kül değerine etkisi



Şekil 3.18 40-60-80 °C sıcaklıkta %5-10-15 katı oranında molarite değişiminin %kül atma başarısına etkisi

Şekil 3.17 ve 3.18’de toplu olarak verilen deney sonuçları incelendiğinde 80 °C sıcaklık değeri ile yapılan kostik liç sonuçları da 40 ve 60 °C’de uygulanan liç deneyleri sonuçlarına kıyasla molaritenin artmasıyla % kül değeri %2 civarında düşüş göstermiştir. Flotasyon deneyleri sonrası elde edilen konsantreye 40-60-80 °C sıcaklıklarda atmosferik basınç altında 1-2,5 ve 4M NaOH ilavesi ile yapılan kostik liç deneylerinde 4M NaOH

kullanımında %5,14 kül içeren flotasyon konsantresi 40 °C’de %4,23 değerinde kalırken 80 °C sıcaklıkta %3,53 değerine düşmüştür. Kostik liç deney sonuçları incelendiğinde, sıcaklık ve morallitedeki artışın %kül değerinin düşmesinde etkin parametreler olduğu belirlenmiştir.

3.3.1.2 Sabit Katı Oranı ve Molarite Değerlerinde Sıcaklık Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

%5-10 ve 15 sabit katı oranlarında ve 1M molarite değerinde sıcaklık değişiminin temiz kömür % kül ve % kül atma başarısı değerleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney sonuçları Şekil 3.19 ve 3.20’de verilmiştir. Deney şartları aşağıda belirtilmiştir.

Tane boyutu: -45 μ

Sıcaklık: 40-60-80 °C

Liç Süresi: 3 saat

Basınç: Atmosferik

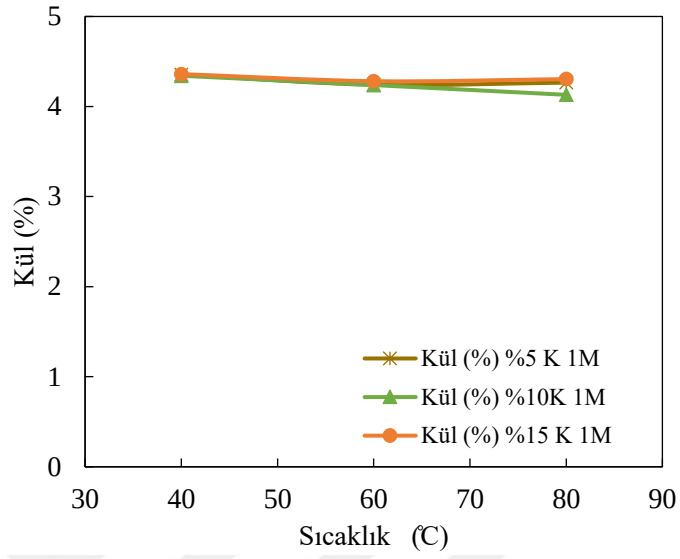
NaOH: 1 M

pH: 14

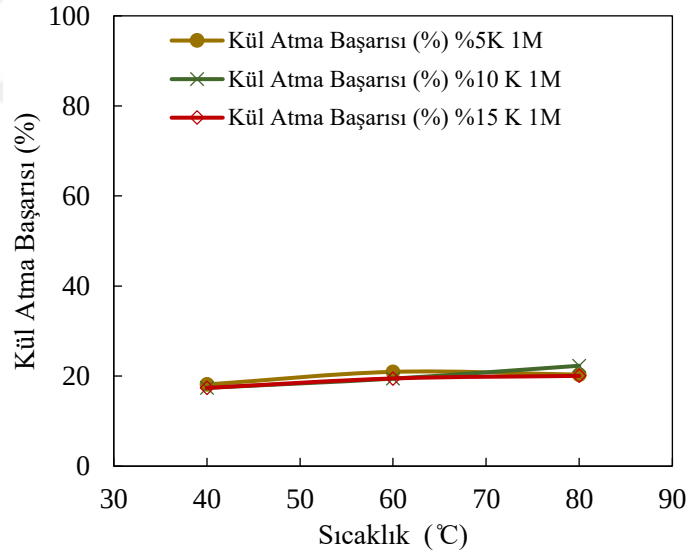
Karıştırma Hızı: 1000 rpm

Katı oranı: % 5/10/15

Çözücü: NaOH 40g/mol MERCK



Şekil 3.18 1M NaOH %5-10-15 katı oranında sıcaklık değişiminin % kül değerine etkisi



Şekil 3.19 1M NaOH %5-10-15 katı oranında sıcaklık değişiminin % kül atma başarısı üzerine etkisi

Şekil 3.18 ve 3.19’da görüldüğü üzere 1M NaOH kullanımında %5-10-15 katı oranlarında sıcaklık değeri 40°C’den 80°C’ye çıkarıldığında % kül ve %kül atma başarısında değişim gözlenmemiştir. 1M NaOH ilavesi ile yapılan kostik liç deneylerinde, sıcaklığın 40 °C’den 80°C’ye çıkarılması ile %kül değeri %4,13, kül atma başarısıyla %22 değerinde kalmaktadır.

%5-10 ve 15 sabit katı oranlarında ve 2,5 M molarite değerinde sıcaklık değişiminin temiz kömür % kül ve % kül atma başarısı değerleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney sonuçları Şekil 3.20 ve 3.21’de verilmiştir. Deney şartları aşağıda belirtilmiştir.

Tane boyutu: -45 μ

Sıcaklık: 40-60-80 °C

Liç Süresi: 3 saat

Basınç: Atmosferik

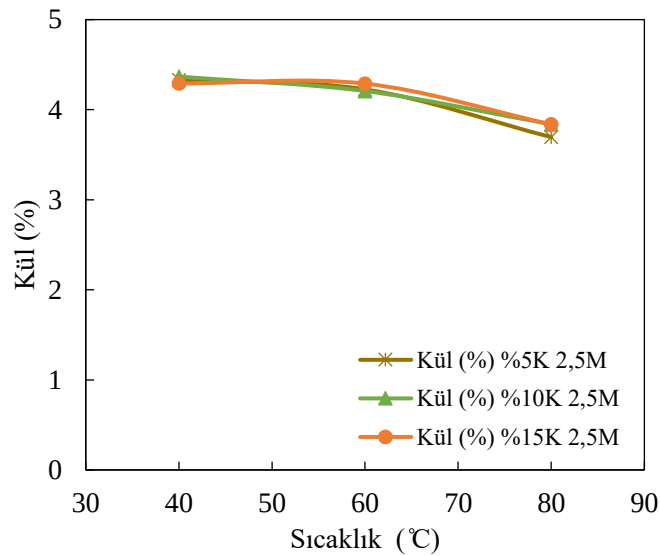
NaOH: 2,5 M

pH: 14

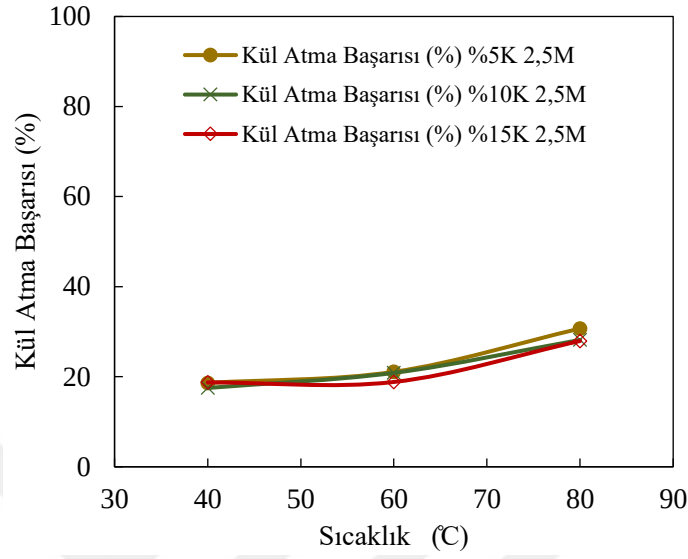
Karıştırma Hızı: 1000 rpm

Katı oranı: % 5/10/15

Çözücü: NaOH 40g/mol MERCK



Şekil 3.20 2,5M NaOH %5-10-15 katı oranında sıcaklık değişiminin % kül değerine etkisi



Şekil 3.21 2,5M NaOH %5-10-15 katı oranında sıcaklık değişiminin % kül atma başarısı üzerine etkisi

Şekil 3.20 ve 3.21’de görüldüğü üzere 2,5 M NaOH kullanımında %5 katı oranında sıcaklık değeri 40°C’den 80°C’ye çıkarıldığında % kül %4,3’den %3,7’ye inmekte ve %kül atma başarısı %18’den %30’a yükselmektedir. %10-15 katı oranında sıcaklık değeri 40°C’den 80°C’ye çıkarıldığında % kül ve %kül atma başarısında değişim 1M NaOH kullanımıyla paralellik göstermektedir.

%5-10 ve 15 sabit katı oranlarında ve 4M molarite değerinde sıcaklık değişiminin temiz kömür % kül ve % kül atma başarısı değerleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney sonuçları Şekil 3.30-3.31 ve 3.32’de verilmiştir. Deney şartları aşağıda belirtilmiştir.

Tane boyutu: -45 μ

Liç Süresi: 3 saat

NaOH: 4 M

Karıştırma Hızı: 1000 rpm

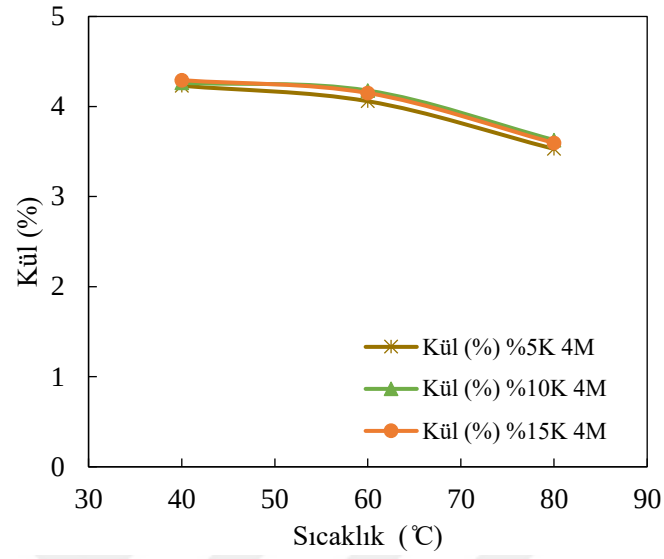
Çözücü: NaOH 40g/mol MERCK

Sıcaklık: 40-60-80°C

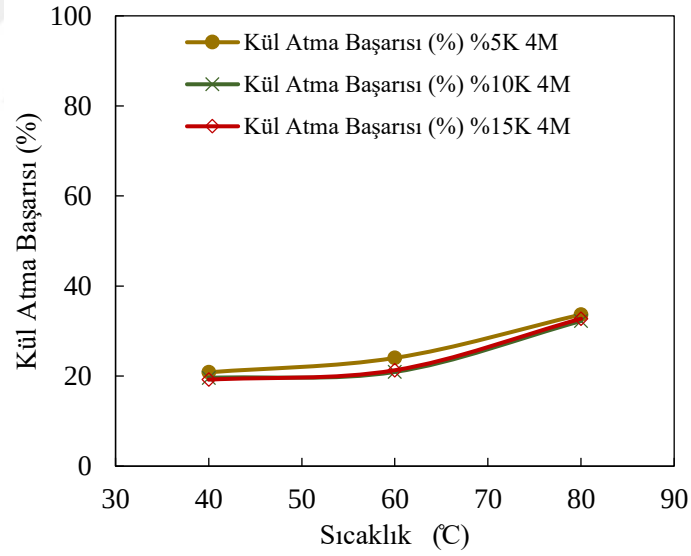
Basınç: Atmosferik

pH: 14

Katı oranı: % 5/10/15



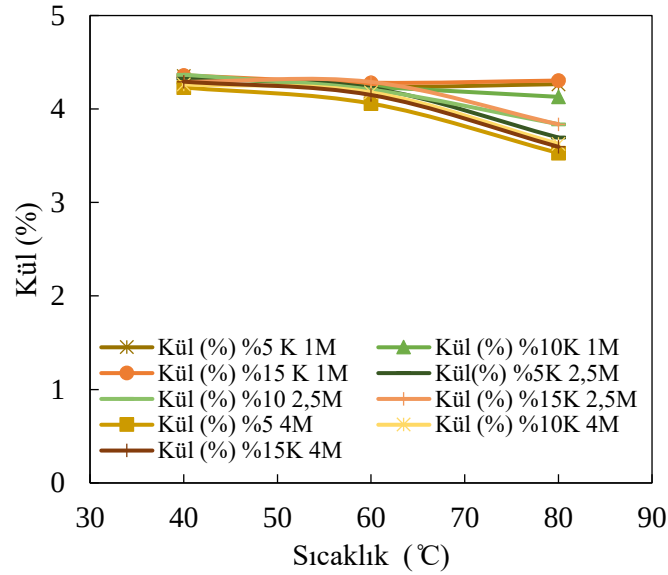
Şekil 3.22 4M NaOH %5-10-15 katı oranında sıcaklık değişiminin % kül değerine etkisi



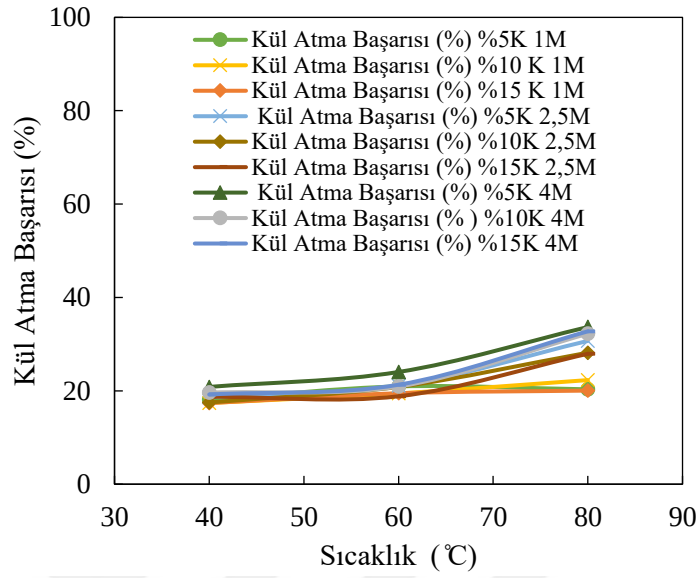
Şekil 3.23 4M NaOH %5-10-15 katı oranında sıcaklık değişiminin % kül atma başarısı üzerine etkisi

Şekil 3.22 ve 3.23’de görüldüğü üzere 4M NaOH kullanımında %5 katı oranında sıcaklık değeri 40°C’den 80°C’ye çıkarıldığında %kül %4’den %3,5’e inmekte ve %kül atma başarısı %21’den %34’e yükselmektedir. 4M NaOH kullanımında %10 katı oranında sıcaklık değeri 40°C’den 80°C’ye çıkarıldığında %kül ve %kül atma başarısı %5 katı oranına paralel bir sonuç vermektedir. %15 katı oranında sıcaklık değeri 40°C’den

80°C'ye çıkarıldığında %kül sıcaklık arttıkça düşmekte ve %kül atma başarısı yükselmektedir. Şekil 3.22 ve 3.23'de sunulan sonuçlar incelendiğinde 4M NaOH kullanımında %15 katı oranında sıcaklık değeri 40°C'den 80°C'ye çıkarıldığında %kül sıcaklık arttıkça düşmekte ve %kül atma başarısı yükselmektedir. 4 M NaOH ilavesi ile yapılan kostik liç deneylerinde, sıcaklığın 40 °C'den 80°C'ye çıkarılması ile %kül değeri ortalama 4,2'den 3,5'a düşmüştür. Kül atma başarısı ise %19'dan 34'e yükselmiştir. Elde edilen sonuçların her bir sıcaklık değeri için toplu gösterimi Şekil 3.24-3.25'de gösterilmiştir.



Şekil 3.24 1-2,5-4M NaOH %5-10-15 katı oranında sıcaklık değişiminin % kül değerine etkisi



Şekil 3.25 1-2,5-4M NaOH %5-10-15 katı oranında sıcaklık değişiminin % kül atma başarısı üzerine etkisi

Şekil 3.24 ve 3.25’de sunulan sonuçlar incelendiğinde molaritedeki artış kül değerinde kısmen düşürücü rol oynamasına karşın sıcaklığın yükselmesi ile % kül değeri belirgin bir şekilde düşüş göstermektedir. Değişen molarite ve %5-10-15 katı oranlarında sabit 40 °C sıcaklık değerlerinde %kül 4,35-4,23 arasında kalırken, 80 °C sıcaklıkta %4,30’dan %3,53 değerine düştüğü görülmektedir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte düşen %kül değerleri, molarite artışının yanında artan sıcaklığın da kostik liç deneylerinde etkin parametre olduğunu göstermektedir.

3.3.1.3 Sabit Sıcaklık ve Molarite Değerlerinde Katı Oranı Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

40°C sıcaklık ve 1-2,5-4M NaOH molarite değerlerinde katı oranı değişiminin temiz kömür % kül ve kül atma başarısı üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney sonuçları Şekil 3.26-3.27’de sunulmuştur. Deney şartları aşağıda belirtilmiştir.

Tane boyutu: -45 μ

Liç Süresi: 3 saat

NaOH: 1-2.5-4 M

Karıştırma Hızı: 1000 rpm

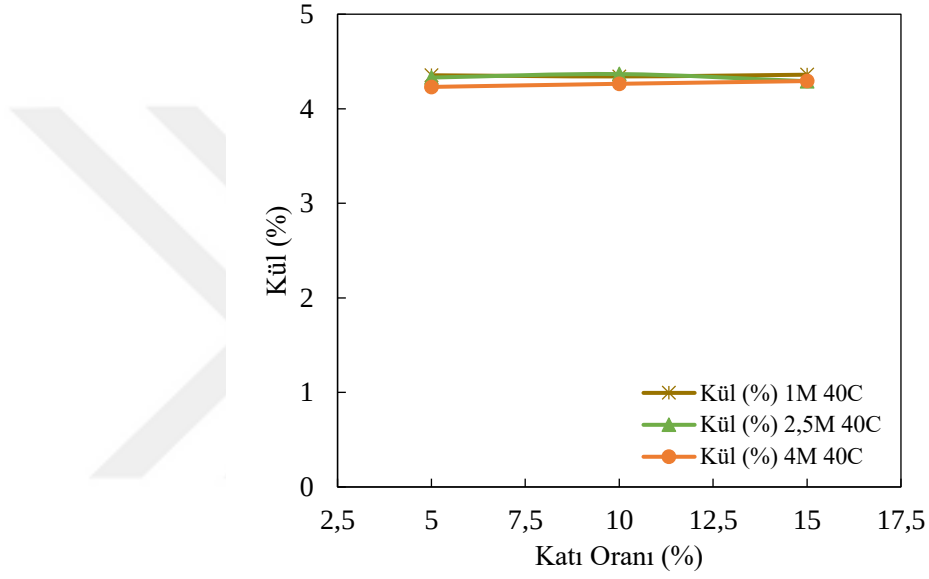
Çözücü: NaOH 40g/mol MERCK

Sıcaklık: 40 °C

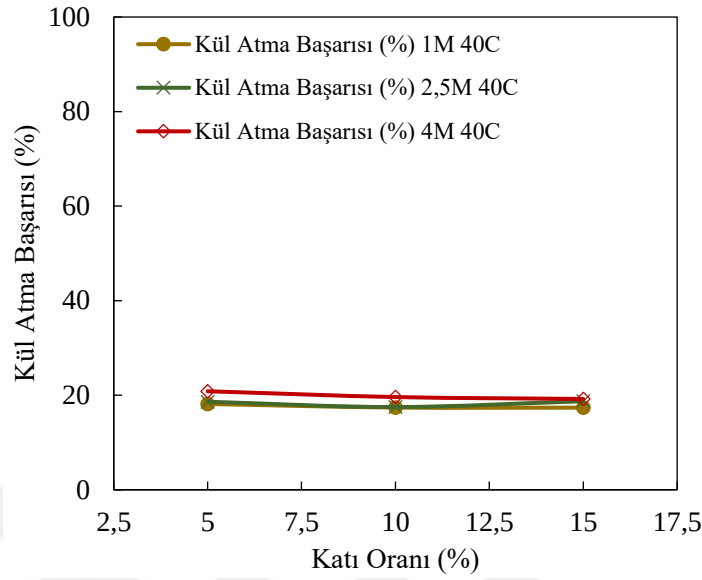
Basınç: Atmosferik

pH: 14

Katı oranı: % 5/10/15



Şekil 3.26 40°C sıcaklık 1/2,5/4M NaOH kullanımında katı oranındaki değişimin %kül değerine etkisi



Şekil 3.27 40°C sıcaklık 1/2,5/4M NaOH kullanımında katı oranındaki değişimin %kül atma başarısı üzerine etkisi

Şekil 2.26 ve 3.27 incelendiğinde 1M NaOH kullanımında 40°C sıcaklıkta katı oranı %5'den %15'e çıkarıldığında %kül ve %kül atma başarısı üzerinde bir değişim görülmemiştir. 2,5M NaOH kullanımında 40°C sıcaklıkta katı oranı %5'den %15'e çıkarıldığında %kül ve %kül atma başarısı değerleri 1M ile paralel sonuç vermektedir. 40°C sıcaklıkta ve 4M NaOH kullanımında katı oranının %5'den %15'e çıkarılmasının %kül değeri üzerinde etkisi tespit edilmemiştir.

60°C sıcaklık ve 1-2,5-4M NaOH molarite değerlerinde katı oranı değişiminin temiz kömür % kül ve kül atma başarısı üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney sonuçları Şekil 3.28-3.29'da sunulmuştur. Deney şartları aşağıda belirtilmiştir.

Tane boyutu: -45 μ

Sıcaklık: 60°C

Liç Süresi: 3 saat

Basınç: Atmosferik

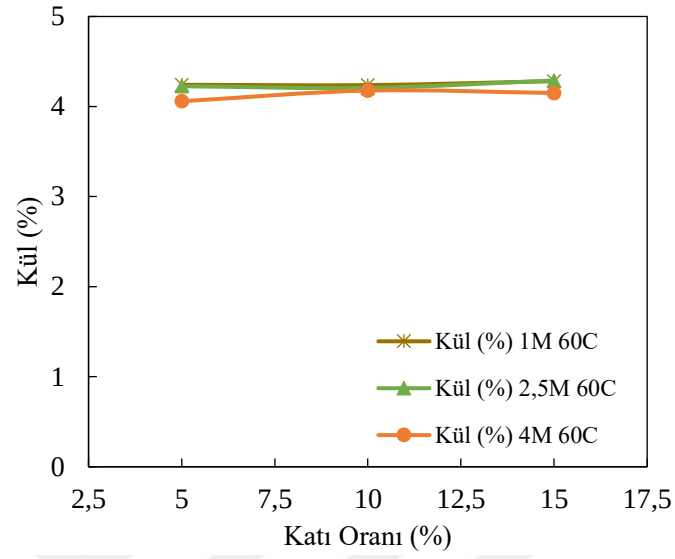
NaOH: 1-2.5-4 M

pH: 14

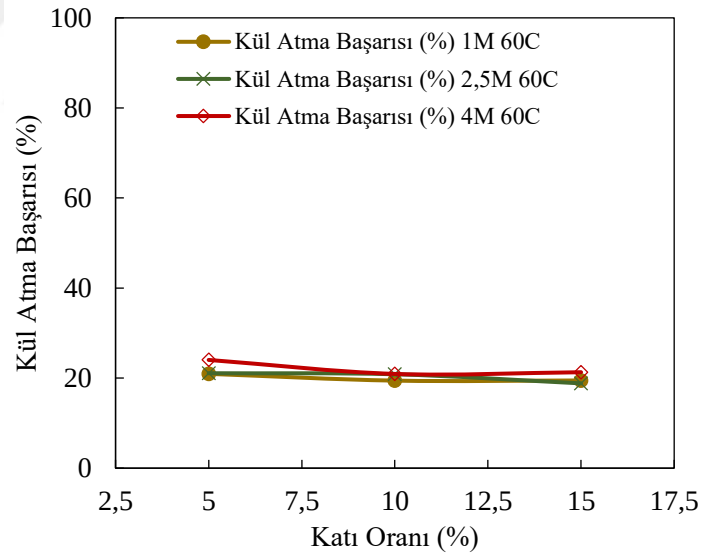
Karıştırma Hızı: 1000 rpm

Katı oranı: % 5/10/15

Çözücü: NaOH 40g/mol MERCK



Şekil 3.28 60 °C sıcaklık 1/2,5/4M NaOH kullanımında katı oranındaki değişimin %kül değerine etkisi



Şekil 3.29 60 °C sıcaklık 1/2,5/4M NaOH kullanımında katı oranındaki değişimin %kül atma başarısı üzerine etkisi

Şekil 3.28 ve 3.29’da görüldüğü üzere 1M NaOH kullanımında 60°C sıcaklıkta katı oranı %5’den %15’e çıkarıldığında %kül ve %kül atma başarısı üzerinde bir değişim görülmemiştir. 2,5-4M NaOH kullanımında 60°C sıcaklıkta katı oranı %5’den %15’e

çıkarıldığında %kül ve %kül atma başarısı üzerinde 1M NaOH kullanımında elde edilen sonuçlara yakın sonuçlar elde edilmiş kaydadeğer bir değişim elde edilmemiştir.

80°C sıcaklık ve 1-2,5-4M NaOH molarite değerlerinde katı oranı değişiminin temiz kömür % kül ve kül atma başarısı üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney sonuçları Şekil 3.43-3.45’de sunulmuştur. Deney şartları aşağıda belirtilmiştir.

Tane boyutu: -45 μ

Sıcaklık: 80 °C

Liç Süresi: 3 saat

Basınç: Atmosferik

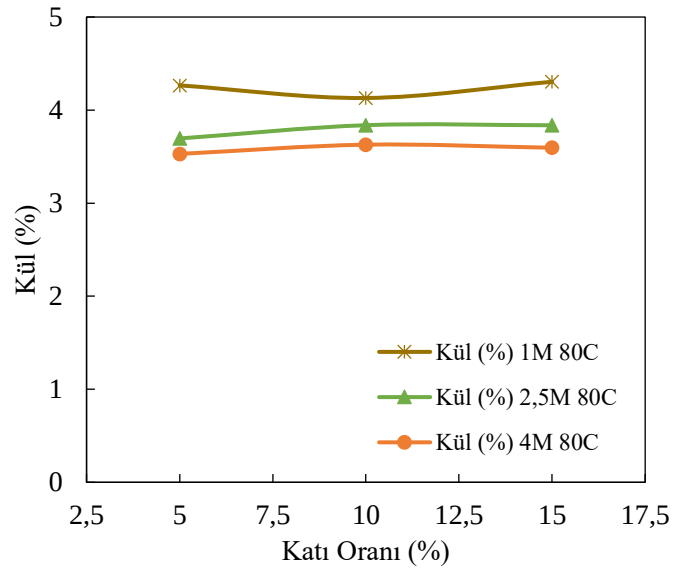
NaOH: 1-2.5-4 M

pH: 14

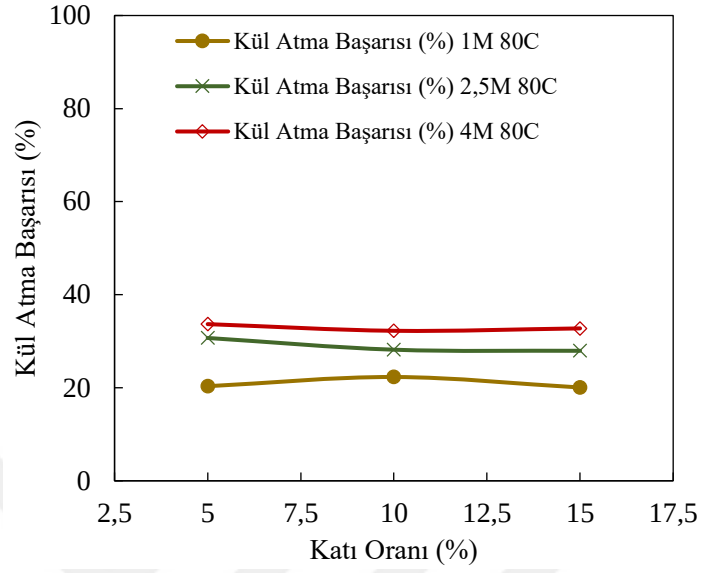
Karıştırma Hızı: 1000 rpm

Katı oranı: % 5/10/15

Çözücü: NaOH 40g/mol MERCK

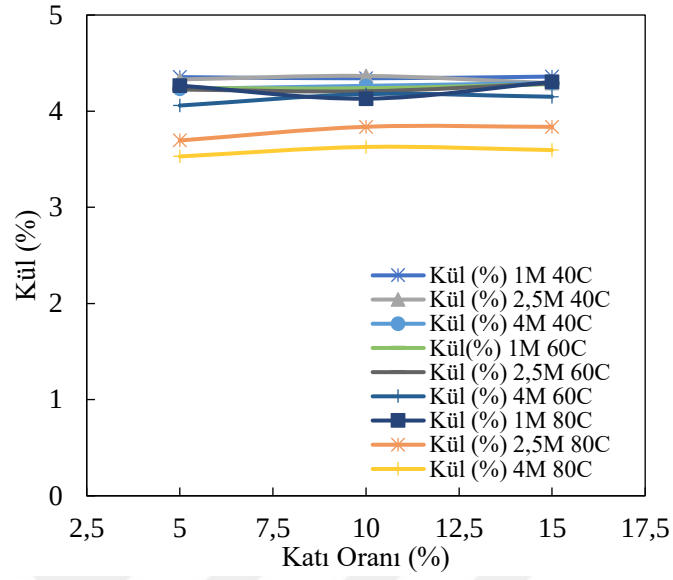


Şekil 3.30 80 °C sıcaklık 1/2,5/4M NaOH kullanımında katı oranındaki değişimin %kül değerine etkisi

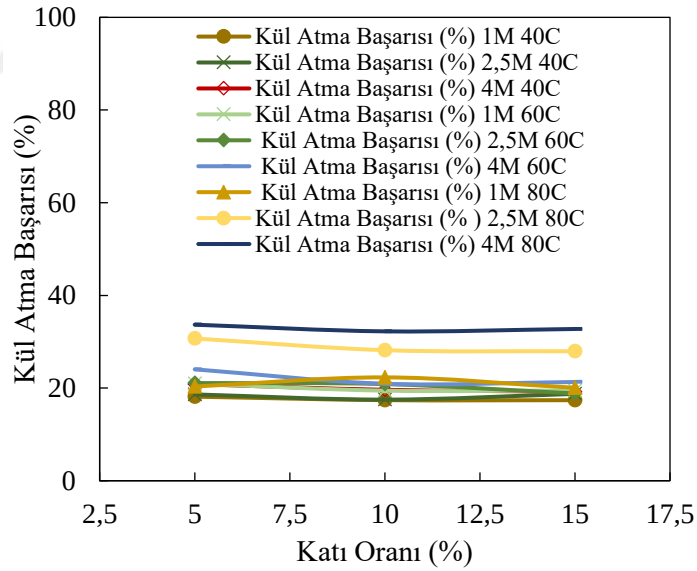


Şekil 3.31 80 °C sıcaklık 1/2,5/4M NaOH kullanımında oranındaki değişimin %kül atma başarısı üzerine etkisi

Şekil 3.30 ve 3.31’de görüldüğü üzere 1M NaOH kullanımında 80°C sıcaklıkta katı oranı %5’den %15’e çıkarıldığında %kül ve %kül atma başarısı üzerinde etkin bir değişim görülmemiştir. 2,5-4M NaOH kullanımında 80°C sıcaklıkta katı oranı %5’den %15’e çıkarıldığında %kül ve %kül atma başarısı üzerinde etkisi bulunmamaktadır. Elde edilen sonuçların her bir molarite değerinde değişen sıcaklıklar için toplu gösterimi Şekil 3.32-3.33’de gösterilmiştir.



Şekil 3.32 40-60-80 °C sıcaklık 1/2,5/4M NaOH kullanımında katı oranındaki değişimin %kül değerine etkisi



Şekil 3.33 40-60-80 °C sıcaklık 1/2,5/4M NaOH kullanımında katı oranındaki değişimin %kül atma başarısı üzerine etkisi

Şekil 3.32 ve 3.33 incelendiğinde yapılan deneyler sonucunda %5 katı oranında %kül değerinin %15'e kıyasla nispeten düşük olduğu gözlemlenmesine karşın katı

oranının %15'den %5'e düşürülmesi % kül atma başarısı üzerinde %0,1 düşüş göstermiş, kayda değer bir değişime yol açmamıştır.

3.3.1.4 Sabit Sıcaklık, Katı Oranı ve Molarite Değerlerinde Tane Boyut Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Sabit 80°C sıcaklık, %15 katı oranı ve 4M NaOH molarite değerlerinde tane boyut değişiminin temiz kömür % kül ve % kül atma başarısı üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney sonuçları Şekil 3.34'deki grafikte verilmiştir. Deney şartları aşağıda belirtilmiştir.

Tane boyutu: -45/-75/-150 μ

Sıcaklık: 80 °C

Liç Süresi: 3 saat

Basınç: Atmosferik

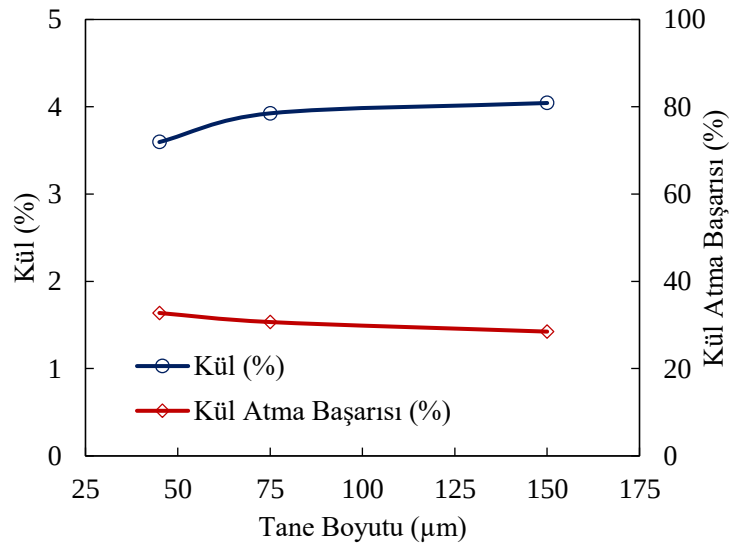
NaOH: 4 M

pH: 14

Karıştırma Hızı: 1000 rpm

Katı oranı: % 15

Çözücü: NaOH 40g/mol MERCK



Şekil 3.34 4 M NaOH 80 °C sıcaklık %15 katı oranında tane boyutunun %kül değerine etkisi

Şekil 3.34’de verilen grafik incelendiğinde sabit molarite, sıcaklık ve katı oranında 150 mikron tane boyutunda temiz kömürdeki %kül değeri 4,04 iken 45 mikron tane boyutunda bu değerin %3,60’a düştüğü ve % kül atma başarısının ise 28,48’den 32,75’e yükseldiği görülmektedir. Tane boyutu inceldikçe artan yüzey alanı ve serbestleşen mineral madde miktarı nedeniyle kömür içerisindeki kül yapıcı mineraller solüsyon içerisinde çözülmemekte ve % kül oranı düşmektedir.

3.3.1.5 Sabit Sıcaklık, Katı Oranı, Tane Boyutu ve Molarite Değerlerinde Liç Süresinin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisi

Sabit 80°C sıcaklık, %15 katı oranı, 45µ tane boyutu ve 4M NaOH molarite değerlerinde değişen liç sürelerinin (1-3-5 saat) temiz kömür % kül ve %kül atma başarısı üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney sonuçları Şekil 3.35’de verilmiştir. Deney şartları aşağıda belirtilmiştir.

Tane boyutu: -45µ

Sıcaklık: 80 °C

Liç Süresi: 1-3-5 saat

Basınç: Atmosferik

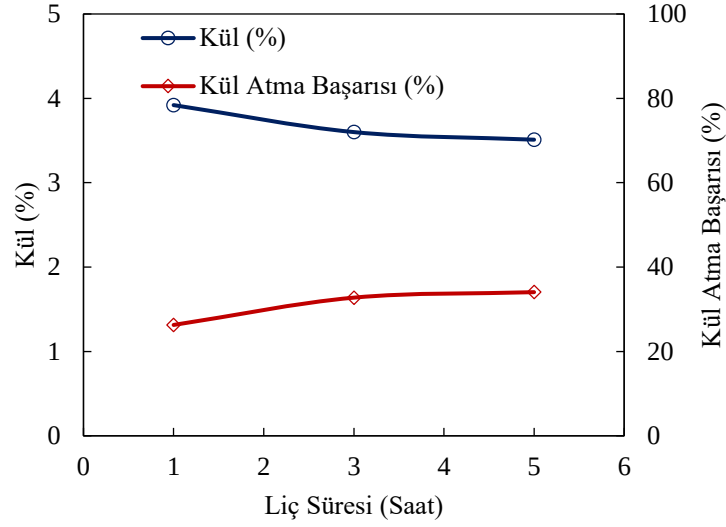
NaOH: 4 M

pH: 14

Karıştırma Hızı: 1000 rpm

Katı oranı: % 15

Çözücü: NaOH 40g/mol MERCK



Şekil 3.35 4 M NaOH 80 °C sıcaklık %15 katı oranında zamanın etkisi

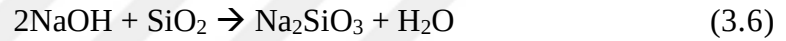
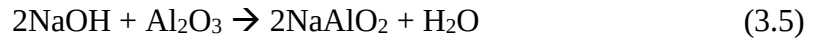
Yapılan liç süresi denemeleri sonucunda Şekil 3.35 incelendiğinde, 1 saatlik kostik liç süresinde kül değeri %3,91 iken 3 saat sonunda bu değer %3,60'a düşmüş, 5 saat sonunda ise %3,51 değeri elde edilmiştir. Liç testlerinde 3 ila 5 saatlik denemeler arasında % kül değeri değişmemektedir. Bu deneylerin sonucunda uygun liç süresi 3 saat olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda katı oranı değişiminin kül değerini düşürme açısından bir etkisi görülmezken molarite ve sıcaklığın artması ile %kül değeri düşmektedir. Liç testlerinde tane boyutunun önemini incelemek için yapılan deneylerde 45-75 ve 150 mikron tane boyutlarında en uygun sonuç 45 mikron tane boyutunda elde edilmiştir. Farklı molarite, sıcaklık ve katı oranlarında yapılan kostik liç sonrası konsantre kül-verim değerleri Tablo 3.8'de sunulmuştur. Doktora çalışmasındaki temel amaç düşük küllü temiz kömür eldesi olduğundan uygun değer olarak, 80 °C sıcaklıkta ve atmosferik basınç altında 3 saat 4M NaOH liç kabul edilmiştir.

Tablo 3.8 Farklı molarite, sıcaklık ve katı oranlarında yapılan kostik liç sonrası konsantre kül-verim değerleri

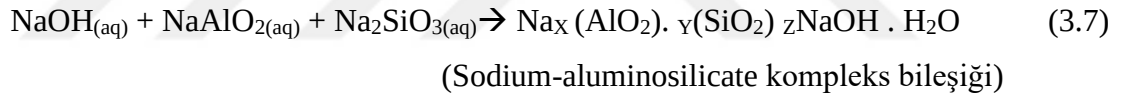
Tane Boyutu (μ)	Liç Süresi (Saat)	Sıcaklık (°C)	Katı Oranı (%)	Molarite (NaOH)	Kül (%)	Kül Atma Başarısı (%)
- 45	3	40	5	1	4,35	18,14
- 45	3	40	10	1	4,34	17,39
- 45	3	40	15	1	4,36	17,38
- 45	3	40	5	2,5	4,33	18,62
- 45	3	40	10	2,5	4,37	17,50
- 45	3	40	15	2,5	4,29	18,74
- 45	3	40	5	4	4,23	20,84
- 45	3	40	10	4	4,26	19,62
- 45	3	40	15	4	4,29	19,21
- 45	3	60	5	1	4,24	20,95
- 45	3	60	10	1	4,24	19,44
- 45	3	60	15	1	4,28	19,48
- 45	3	60	5	2,5	4,23	21,08
- 45	3	60	10	2,5	4,21	20,85
- 45	3	60	10	2,5	4,26	19,31
- 45	3	60	10	2,5	4,14	22,31
- 45	3	60	10	2,5	4,19	20,87
- 45	3	60	15	2,5	4,29	18,83
- 45	3	60	5	4	4,06	24,04
- 45	3	60	10	4	4,18	20,93
- 45	3	60	15	4	4,15	21,31
- 45	3	80	5	1	4,27	20,33
- 45	3	80	10	1	4,13	22,30
- 45	3	80	15	1	4,30	20,05
- 45	3	80	5	2,5	3,70	30,70
- 45	3	80	10	2,5	3,84	28,17
- 45	3	80	15	2,5	3,84	27,94
- 45	3	80	5	4	3,53	33,67
- 45	3	80	10	4	3,63	32,24
- 45	3	80	15	4	3,60	32,75
- 75	3	80	15	4	3,92	28,48
- 150	3	80	15	4	4,04	30,67
- 45	1	80	15	4	3,92	26,28
- 45	5	80	15	4	3,51	34,05

3.3.2 Kaba Flotasyon + Kostik Liç Sonucu Elde Edilen Konsantreye Uygulanan Asit Liçi Deneyleri

Literatür taraması sonucu elde edilen bilgiler ışığında, kostik liç ile kömür bünyesindeki kuvars (SiO_2) ve kalsiyum oksit (CaO) uzaklaştırılmakta, demir oksit ve sodyum oksitler ise kömür matriksleri içerisinde kalmaktadır.



Alkali konsantrasyonunun artması ile aşağıdaki reaksiyon gerçekleşmektedir (Behera ve diğer., 2017);



Kostik liç sonrası temiz kömür konsantresi bünyesinde kalan karbonatları gidermek amacıyla asit liçi uygulamasına geçilmiştir. En yüksek sıcaklık ve molarite değerine karşın en düşük sıcaklık – molarite değerleri kullanılarak uygulanan asit liçi deneylerinde elde edilen sonuçlar Tablo 3.9’da belirtilmiştir.

Tablo 3.9 Maksimum molarite/sıcaklık ve minimum molarite/sıcaklık asit liçi sonuçları

Tane Boyutu (μ)	Liç Süresi (saat)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Katı Oranı (%)	HCl Molarite (M)	Kül (%)	Kül Atma Başarısı (%)
- 45	3	80	15	6	3,49	14,40
- 45	3	40	15	2	3,73	8,93

Flotasyon testleri sonucu elde edilen %5,14 küllü temiz kömür konsantresine belirlenen uygun koşullarda seri kostik liç deneyleri uygulanmış ve elde edilen ürünün % kül değeri ortalama %4 olarak belirlenmiştir. Kostik liç sonucu elde edilen temiz kömür

konsantresine en yüksek- en düşük molarite ve sıcaklıkta asit liçi denemeleri yapılmış ve %kül değerinde kayda değer bir düşüş tespit edilmemiştir. Bu durumun sebebi, mineral maddenin kömür matriksleri arasında hapsolması olarak yorumlanmıştır.

Tablo 3.9’da sunulduğu üzere kostik liç sonucu elde edilen temiz kömür konsantresine uygulanan 6M asit liçinde %kül değerinde maximum düşüş 80 °C sıcaklıkta gerçekleşmiş ve %4 kül içeren konsantreden %3,49 küllü konsanrte elde edilmiştir.

Sabit sıcaklık, tane boyutu ve HCl değerlerinde katı oranı değişiminin kül-kül atma başarısı üzerindeki etkisi Tablo 3.10’da verilmiştir.

Tablo 3.10 6M HCl 80 °C sıcaklıkta katı oranı etkisi

Tane Boyutu (μ)	Liç Süresi (saat)	Sıcaklık (°C)	Katı Oranı (%)	HCl Molarite (M)	Kül (%)	Kül Atma Başarısı (%)
- 45	3	80	15	6	3,49	14,40
- 45	3	80	5	6	3,44	15,23

Yapılan katı oranı deneylerinde Tablo 3.10’da sunulduğu üzere daha önce ki deneylerde olduğu gibi %5 ila %15 katı oranında %kül değerinde ve %kül atma başarısı üzerinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir.

Sabit sıcaklık, tane boyutu, katı oranı ve molarite değerlerinde liç süresinin kül-kül atma başarısı üzerindeki etkisi Tablo 3.11’de verilmiştir.

Tablo 3.11 6M HCl 80 °C sıcaklık ve %5 katı oranında liç süresinin etkisi

Tane Boyutu (μ)	Liç Süresi (saat)	Sıcaklık (°C)	Katı Oranı (%)	HCl Molarite (M)	Kül (%)	Kül Atma Başarısı (%)
- 45	5	80	5	6	3,32	18,42
- 45	3	80	5	6	3,44	15,23

Kostik liç deneyleri sonrası uygulanan asit liçi deneylerinde sürenin %kül değerleri üzerindeki etkisi Tablo 3.11’de incelendiğinde 3 saat liç süresi ile 5 saat arasında %kül

değerindeki değişim gözlenmemiş ve ulaşılan maksimum düşük kül değeri %3,32 olarak elde edilmiştir. Bu değer doktora çalışması kapsamında elde edilmesi planlanan süper temiz kömür kül değerinin (%2) oldukça üzerindedir.

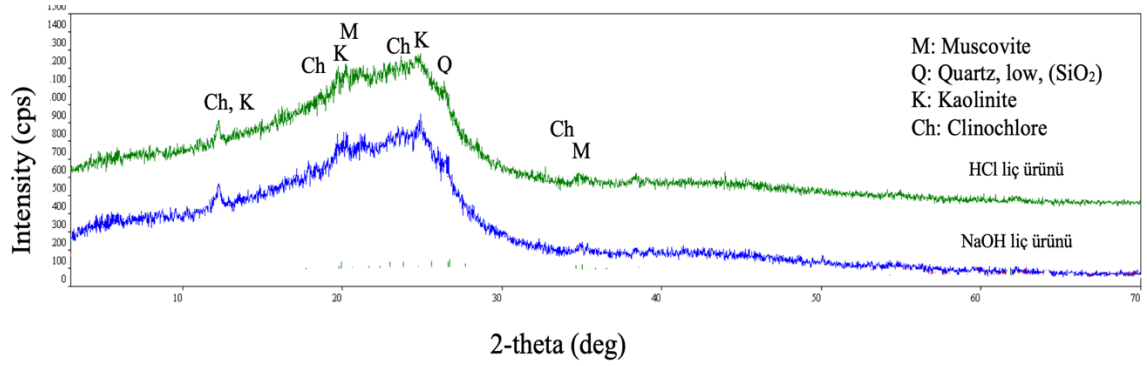
3.3.3 Besleme Malına Uygulanan Kostik Liç ve Kostik Liç Konsantresine Uygulanan Asit Liçi Denemeleri

Uygulanan kostik liç ve asit liçi sonrası %kül değerinde %2'lik düşüş elde edilmiştir. Buradan yola çıkarak, kömür besleme malına flotasyon yapmaksızın direk liç denemeleri yapılmış, sonuçlar Tablo 3.12'de sunulmuştur. Tablo 3.12'de verilen sonuçlar incelendiğinde, %10,8 besleme kül değeriyle kostik liçe tabi tutulan kömür örneğinden %7,04 küllü temiz kömür konsantresi elde edilmiş ve bu konsantreye uygulanan asit liçi sonrası kül değeri %5,94 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçtan da anlaşılabacağı üzere yapılan seri liç deneylerinde %kül değeri flotasyon konsantresi değerlerine düşmektedir. Süper temiz kömür eldesi amacıyla yapılan doktora tezi deneylerinde flotasyon işlemi liç testleri öncesinde kömür içindeki istenmeyen mineral maddeyi uzaklaştırmak için zorunlu hale gelmektedir.

Tablo 3.12 80 °C sıcaklık 4M kostik liçi ve konsantreye uygulanan 6M asit liçi sonuçları

	Tane Boyutu (μ)	Liç Süresi (saat)	Sıcaklık (°C)	Katı Oranı (%)	Molarite (M)	Kül (%)	Kül Atma Başarısı (%)
NaOH kons	- 45	3	80	5	4	7,04	39,79
HCl kons	- 45	3	80	5	6	5,94	17,27
B.M.						10,80	

NaOH liçi konsantresine ve bu konsantreye uygulanan HCl liçinin konsantresine uygulanan XRD analiz sonuçları Şekil 3.36'da sunulmuştur.



Şekil 3.36 NaOH liçi konsantresine ve bu konsantreye uygulanan HCl liçinin konsantre XRD sonuçları

Şekil 3.36’da sunulan XRD sonuçları incelendiğinde flotasyon konsantresine uygulanan 4M NaOH liçi sonrasında klinoklar ve kaolinit pikleri varlığını korumaktadır. Ancak bu konsantreye uygulanan 6M HCl liçi sonrasında kliniklar ve kaolinit piklerinde önemli ölçüde küçülme gözlemlenmiştir. Buradan da anlaşılaçağı üzere uygulanan HCl liçi bu minerallerin çözünmesinde üzerinde etkili olmaktadır. Bunun yanı sıra kuvars ve muskovit piklerinde herhangi bir değişim görülmemektedir.

3.3.4 Kaba Flotasyon Konsantresine Uygulanan Asit Liçi + Kostik Liç Deneyleri

Uygulanan yöntemler ile temiz kömür % kül değeri 3,50 değerinde kaldığından, liç işlemlerine önce asit liçi sonrasında kostik liç deneyleri uygulamasına geçilmesi planlanmıştır. Planlanan deneysel çalışmalara ışık tutması açısından en yüksek molarite ve sıcaklık değerlerinde flotasyon konsantresine asit + kostik liç denemeleri yapılmıştır. Tablo 3.13’de de belirtildiğı üzere flotasyon sonucu elde edilen %5 küllü temiz kömür konsantresine uygulanan atmosferik şartlarda, 6M asit liçi sonrası kömür kül değeri önce %3,57’ye ve 4M kostik liç sonrası bu değer %2,53’e düşmektedir.

Tablo 3.13 80 °C sıcaklık 6M asit liçi ve bu konsantreye uygulanan 4M kostik liçi sonuçları

	Tane	Liç Süresi	Sıcaklık	Katı	Molarite	Kül	Kül Atma
	Boyutu (μ)	(saat)	(°C)	Oranı (%)		(%)	Başarısı (%)
HCl	- 45	3	80	5	6	3,57	32,16
NaOH	- 45	3	80	5	4	2,53	34,09

Bu testlerden yola çıkarak kostik/asit liçleri yerine en yüksek molaritelerde uygulanan asit/kostik liçlerinin kül değerini önemli ölçüde indirdiği kanıtlanmıştır. Katı oranındaki değişimin liç üzerinde etkisi olmadığı daha önce yapılan deneylerle kanıtlandığından sabit katı oranında, molarite, zaman ve sıcaklığın asit/kostik liçleri üzerindeki etkisi incelenmiştir.

3.3.4.1 Sabit Sıcaklık, Tane Boyutu ve Katı Oranı Değerlerinde HCl Molarite Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Sabit %5 katı oranı ve 40-60-80°C sıcaklık değerlerinde 2-4-6M HCl molarite değişiminin temiz kömür % kül ve % kül atma başarısı üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney sonuçları Şekil 3.37 ve Şekil 3.38'deki grafiklerde verilmiştir. Deney şartları aşağıda belirtilmiştir.

Tane boyutu: -45μ

Sıcaklık: 40-60-80 °C

Liç Süresi: 3 saat

Basınç: Atmosferik

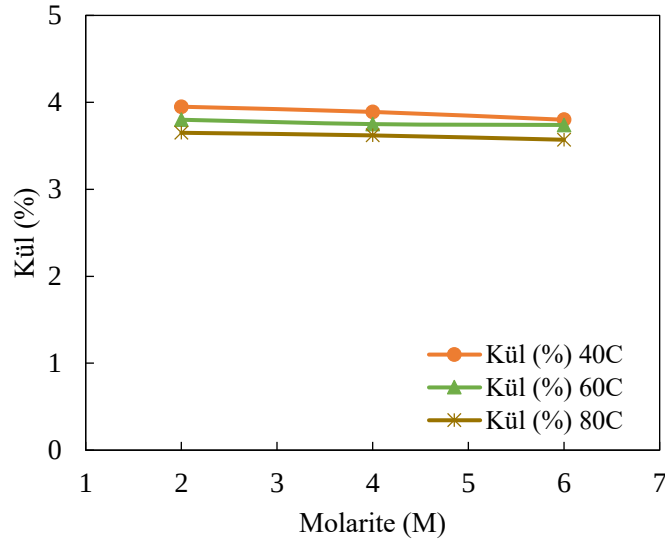
HCl: 2-4-6 M

pH: 1

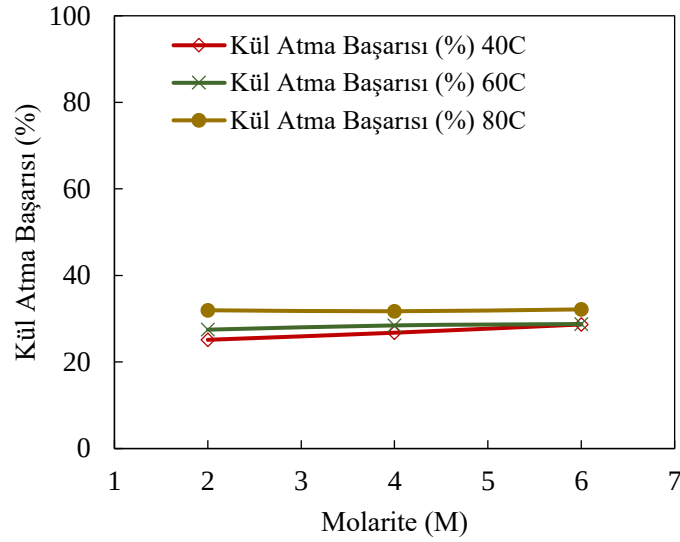
Karıştırma Hızı: 1000 rpm

Katı oranı: % 5

Çözücü: HCl %37 MERCK



Şekil 3.37 40-60-80°C %5 katı oranında molaritedeki değişimin %kül değerine etkisi



Şekil 3.38 40-60-80°C %5 katı oranında molarite değişimin %kül atma başarısına etkisi

Şekil 3.37 ve 3.38 incelendiğinde molaritenin artmasıyla % kül değerinde düşüş gözlenmemektedir. Tek başına molarite artışının %kül ve % kül atma başarısı üzerinde etkisinin kısıtlı olduğu deney sonuçlarınca kanıtlanmıştır.

3.3.4.2 Sabit Molarite, Tane Boyutu ve Katı Oranı Değerlerinde Sıcaklık Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Sabit %5 katı oranı ve 2-4-6 M HCl değerinde 40-60-80 °C değişiminin temiz kömür % kül ve % kül atma başarısı üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney sonuçları Şekil 3.39 ve 3.40'daki grafikte verilmiştir. Deney şartları aşağıda belirtilmiştir.

Tane boyutu: -45 μ

Liç Süresi: 3 saat

HCl: 2-4-6M

Karıştırma Hızı: 1000 rpm

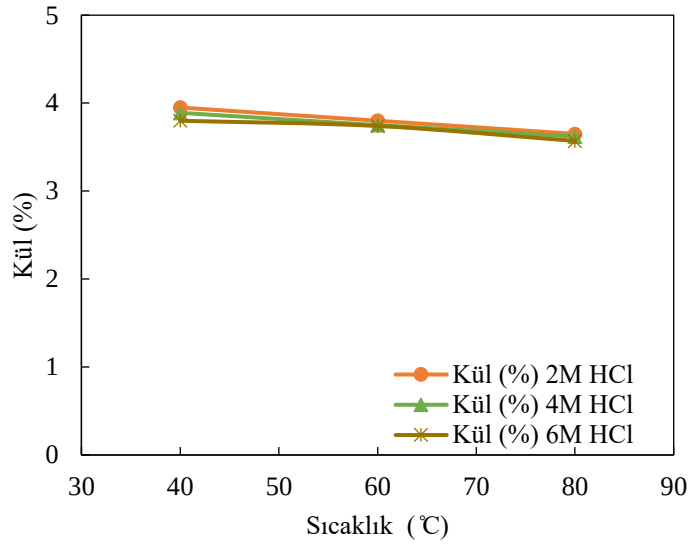
Çözücü: HCl %37 MERCK

Sıcaklık: 40-60-80 °C

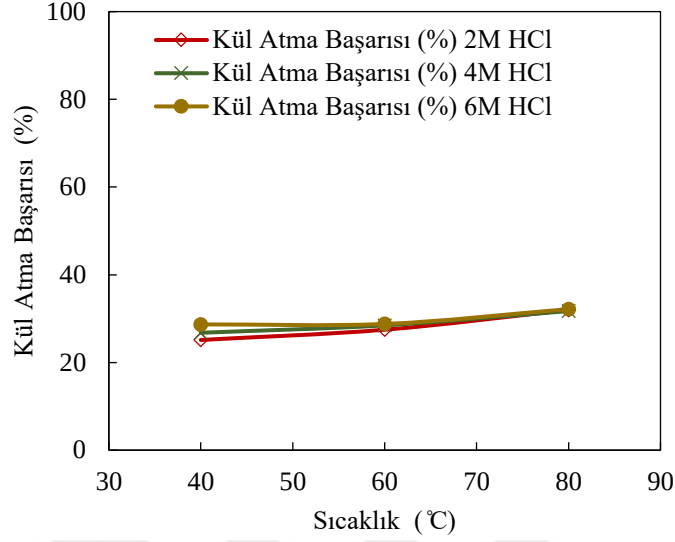
Basınç: Atmosferik

pH: 1

Katı oranı: % 5



Şekil 3.39 2-4-6M HCl %5 katı oranında sıcaklık değişiminin %kül değerine etkisi



Şekil 3.40 2-4-6M HCl %5 katı oranında sıcaklık değişiminin %kül atma başarısına etkisi

Şekil 3.39 ve Şekil 3.40 incelendiğinde 2-4M HCl liçi sonucunda sıcaklıktaki değişimin %kül ve kül atma başarısı üzerinde etkisi görülmemiştir. 4M HCl liçi sonucunda % kül değeri 40 °C sıcaklıkta %3,89 iken 80 °C sıcaklık değerinde %3,62 olarak elde edilmiştir. Sonuçlar 2M HCl kullanımıyla paralellik göstermektedir. 6M HCl liçi sonucunda sıcaklıktaki değişimin %kül ve kül atma başarısı üzerinde etkisi görülmemiştir. % Kül değeri 40 °C sıcaklık değerinde %3,80 iken sıcaklık 80°C'ye yükseltildiğinde %3,57 olarak elde edilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde % kül değeri 2M HCl kullanımında %3,95 iken 6M HCl kullanımında %3,65 olarak elde edilmiştir. Sıcaklığın artması ile %kül değerlerinde değişim olmadığı görülmektedir. Molarite etkisinin %0,1 gibi çok düşük bir değerde kalması ve 80°C'de yapılan deneylerde 2M asit liçinde %3,65 olan kül değerinin 6M asit liçinde %3,57'ye düşmesi yüksek asit sarfında dahi %kül değerinde değişim olmadığını göstermektedir. Asit sarfının ekonomik ve çevresel etkileri göz önüne alındığında 2M HCl kullanılarak yapılan asit liçi parametresi uygun değer olarak kabul edilmiştir.

3.3.4.3 Sabit Molarite, Tane Boyutu, Sıcaklık ve Katı Oranı Değerlerinde Liç Süresinin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Sabit 80°C sıcaklık, %5 katı oranı, 45µ tane boyutu ve 2M HCl molarite değerlerinde değişen liç sürelerinin (1-3-5 saat) temiz kömür % kül ve %kül atma başarısı üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney sonuçları Şekil 3.41’de verilmiştir. Deney şartları aşağıda belirtilmiştir.

Tane boyutu: -45µ

Liç Süresi: 1-3-5 saat

HCl: 2 M

Karıştırma Hızı: 1000 rpm

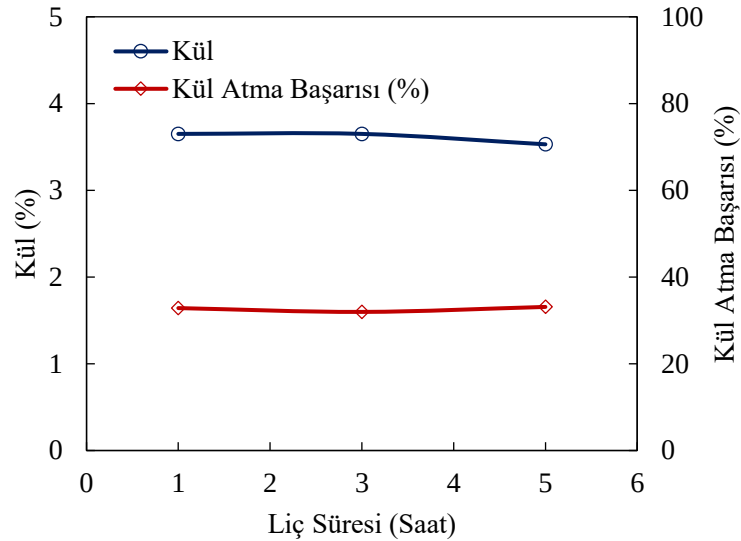
Çözücü: HCl %37 MERCK

Sıcaklık: 80 °C

Basınç: Atmosferik

pH: 1

Katı oranı: % 5



Şekil 3.41 80 °C sıcaklık 2M HCl ve %5 katı oranında zaman etkisi

Şekil 3.41 incelendiğinde flotasyon konsantresine uygulanan 2-4-6 M asit liçlerinde, sıcaklığın liç işlemi üzerindeki etkisi kanıtlandığından uygun değer olarak en yüksek sıcaklık (80 °C) en düşük molarite (2M HCl) değerleri kabul edilmiştir. 80 °C sıcaklık ve

2M HCl değerleri sabit tutularak yapılan liç süresinin etkisi araştırmalarında, 1-3 saat asit liçi sonucu %kül değerinin değişmediği (%3,65), 5 saat sonunda ise bu değer %3,53'de kaldığı sonucuna ulaşılmıştır. 3 ila 5 saat süre değişiminde asit liçleri deneyleri sonunda % kül ve kül atma başarısı üzerinde kayda değer etki görülmemiştir. 1 saat liç süresi, 2M HCl ve 80 °C uygun değer kabul edilmiş ve kostik liç denemeleri öncesinde uygulanmıştır. Elde edilen asit liçi numunesi NaOH liçlerinde besleme malı olarak kullanılmıştır. Asit liçi sonrası elde edilen sonuçlar toplu halde Tablo 3.14'de verilmiştir.

Tablo 3.14 Farklı molarite, sıcaklık ve liç süresinde yapılan asit liçi sonrası konsantre kül-verim değerleri

Tane Boyutu (μ)	Liç Süresi (saat)	Sıcaklık (°C)	Molarite (HCl)	Kül (%)	Kül Atma Başarısı (%)
- 45	3	40	2	3,95	25,13
- 45	3	40	4	3,89	26,77
- 45	3	40	6	3,80	28,68
- 45	3	60	2	3,80	27,47
- 45	3	60	4	3,75	28,46
- 45	3	60	6	3,74	28,78
- 45	3	80	2	3,65	31,96
- 45	3	80	4	3,62	31,73
- 45	3	80	6	3,57	32,16
- 45	1	80	2	3,65	32,84
- 45	5	80	2	3,53	33,11

Tablo 3.14'de verilen deneylerin toplu sonuçları incelendiğinde, asit liçi işlemlerinde molarite, sıcaklık ve liç süresindeki değişim %kül ve %kül atma başarısı değerleri üzerinde belirgin bir etki yaratmamaktadır.

3.3.4.4 Sabit Sıcaklık, Tane Boyutu ve Katı Oranı Değerlerinde NaOH Molarite Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Yapılan denemeler sonucu kostik liç deneylerine geçmeden önce elde edilen asit liçi konsantresine sabit 80°C sıcaklık, %5 katı oranı, 45μ tane boyutu, 3 saat liç süresi ve değişen 1-2,5 ve 4M NaOH molarite değerlerinde temiz kömür % kül ve %kül atma

başarısı üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney sonuçları Şekil 3.42’de verilmiştir. Deney şartları aşağıda belirtilmiştir.

Tane boyutu: -45μ

Sıcaklık: 80°C

Liç Süresi: 3 saat

Basınç: Atmosferik

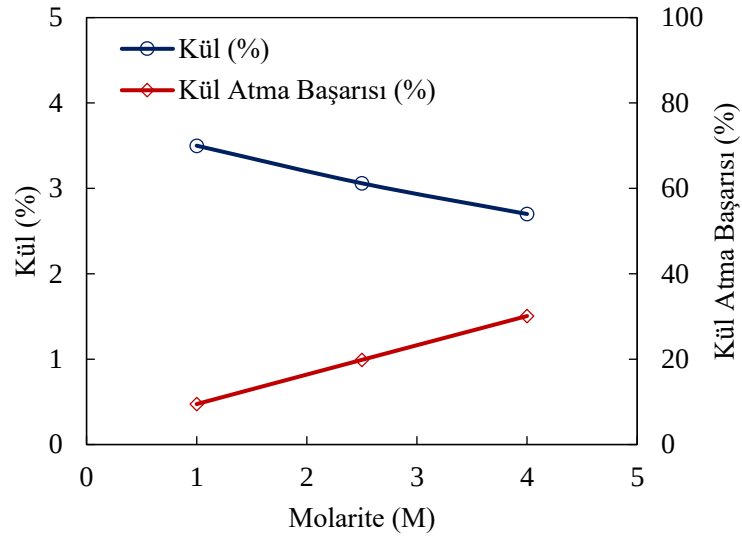
NaOH: 1-2,5-4 M

pH: 14

Karıştırma Hızı: 1000 rpm

Katı oranı: % 5

Çözücü: NaOH 40g/mol MERCK



Şekil 3.42 80°C sıcaklık %5 katı oranında NaOH molarite etkisi

Daha önceki deneylerde belirlendiği üzere katı oranının liç işlemi üzerinde etkisi oldukça düşüktür. Sıcaklığın artması ile % kül değerinin azaldığı Şekil 3.42’de açıkça görülmüştür. Şekil 3.42’deki grafik incelendiğinde 80°C sıcaklıkta molaritenin artması ile %kül değeri 3,5’den 2,7’ye düşmektedir.

3.3.5 Flotasyon Konsantresine Uygulanan Atmosferik Asit Liçi Sonrası Liçi Konsantresine Uygulanan Otoklavda NaOH Liçi Deneyleri

Atmosferik koşullar altında flotasyon konsantresine uygulanan sırasıyla NaOH+ HCl liçi sonucunda %3,5 kül ve %33,6 kül atma başarısı ile elde edilen NaOH liçi konsantresine HCl liçi uygulanmış ve %kül değerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Deneysel çalışmalara HCl liçi ve sonrasında uygulanan NaOH liçi ile devam edilmiş ve atmosferik şartlar altında %kül değeri sırasıyla HCl liçi sonrası %3,5 ve NaOH liçi sonucunda da %2,7'ye indirilmiştir. Doktora çalışması kapsamında hedeflenen %kül oranı %2'den düşük olması nedeniyle atmosferik HCl liçi ürününe otoklavda NaOH liçi denemeleriyle devam edilmiştir.

3.3.5.1 Sabit Sıcaklık, Tane Boyutu ve Katı Oranı Değerlerinde NaOH Molarite Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Sabit 220-180 ve 130°C sıcaklık, %5 katı oranı ve 1 saat otolav liçinde 0,5-1-2,5 ve 4M NaOH molarite değerlerinin %kül ve kül atma başarısı üzerindeki etkisi Şekil 3.43 ve 3.44'de belirtilmiştir. Deney şartları aşağıda belirtilmiştir.

Tane boyutu: -45µ

Sıcaklık: 130-180-220 °C

Liçi Süresi: 1 saat

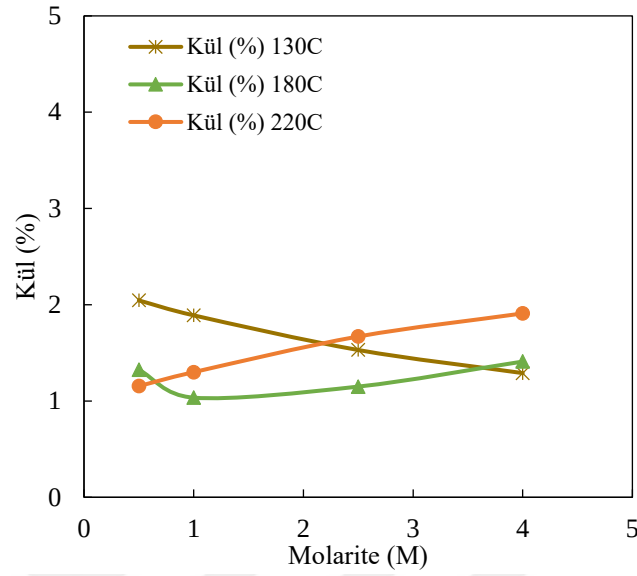
pH: 14

NaOH: 0,5-1-2,5-4 M

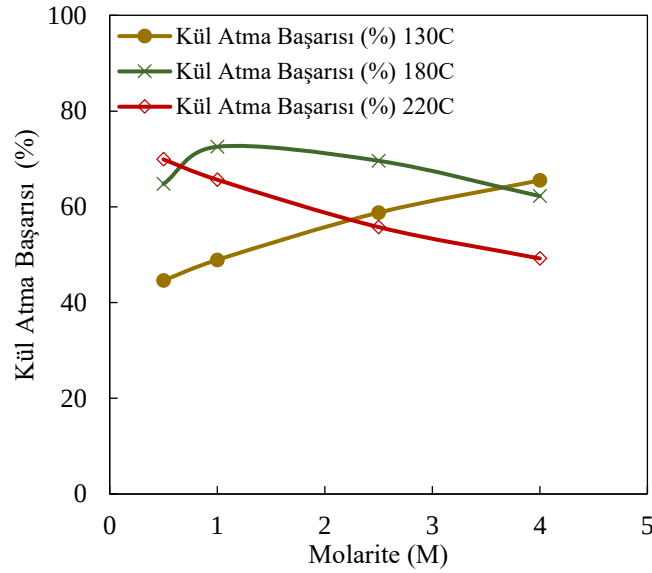
Katı oranı: % 5

Karıştırma Hızı: 1000 rpm

Çözücü: NaOH 40g/mol MERCK



Şekil 3.43 %5 katı oranında 130-180-220°C sıcaklıkta molarite değişiminin %kül değerine etkisi



Şekil 3.44 %5 katı oranında 130-180-220°C sıcaklıkta molarite değişiminin %kül atma başarısı üzerine etkisi

Şekil 3.43 ve 3.44 incelendiğinde 220°C sıcaklıkta molaritenin artışıyla %kül değeri %1,16 'dan %1,91'e yükselmekte ve kül atma başarısı %69'dan %49'a düşmektedir. 180°C sıcaklık değerinde molaritenin artışıyla %kül değeri 0,5M NaOH kullanımında %1,33 iken 1M NaOH kullanımında %1'e düşmüş ve 4M'da %kül değeri %1,41'e yükselmiştir. % kül atma başarısı %72-64 aralığında kalmıştır. 130°C'de

molaritenin artışıyla %kül değeri 0,5M NaOH kullanımında %2 iken 4M NaOH kullanımında %1,29'a düşmüş ve % kül atma başarısı %44'den %65'e yükselmiştir. Özetlemek gerekirse sıcaklığın ve molaritenin artması ile %kül değeri değişmekte ancak bu değişim büyük oranda etki yaratmamaktadır.

3.3.5.2 Sabit Molarite, Tane Boyutu ve Katı Oranı Değerlerinde Sıcaklık Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Sabit 0,5/1/2,5/4M NaOH molarite değerinde, %5 katı oranı ve 1 saat otolav liğinde 220-180 ve 130°C sıcaklık değerlerinin %kül ve kül atma başarısı üzerindeki etkisi Şekil 3.45 ve 3.46'da belirtilmiştir. Deney şartları aşağıda belirtilmiştir.

Tane boyutu: -45 μ

Sıcaklık: 130-180-220 °C

Liç Süresi: 1 saat

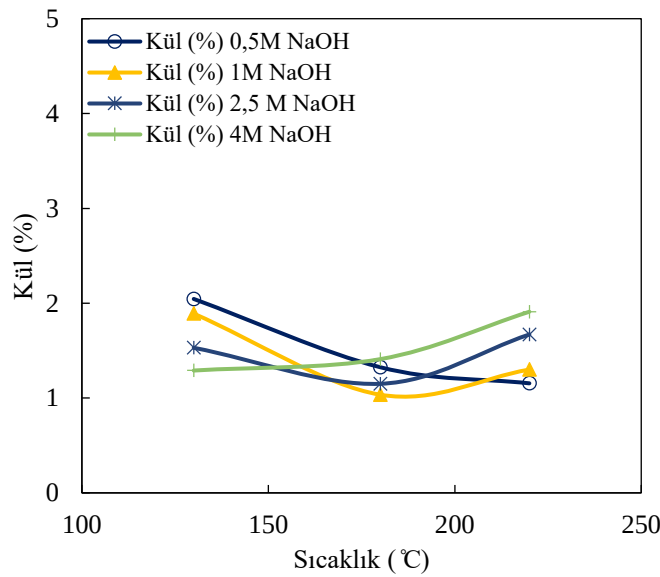
pH: 14

NaOH: 0,5/1/2,5/4 M

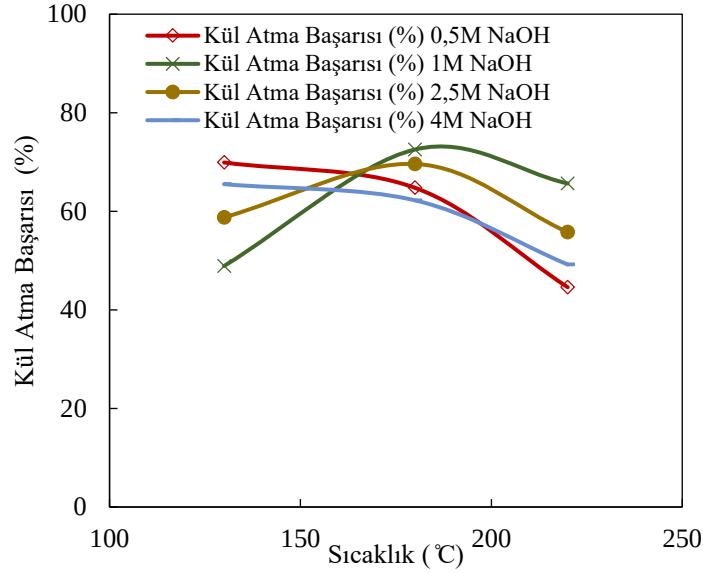
Katı oranı: % 5

Karıştırma Hızı: 1000 rpm

Çözücü: NaOH 40g/mol MERCK



Şekil 3.45 0,5-1-2,5-4M NaOH kullanımında sıcaklık değişiminin %kül değerine etkisi



Şekil 3.46 0,5-1-2,5-4M NaOH kullanımında sıcaklık değişiminin %kül atma başarısına etkisi

Şekil 3.45 ve 3.46 incelendiğinde 0,5M NaOH kullanımında sıcaklık arttıkça %kül değeri düşmekte buna paralel olarak kül atma başarısı yükselmektedir. 1M NaOH kullanımında %kül değeri düşmekte ancak 220°C’de artmakta buna bağlı olarak da %kül atma başarısı düşmektedir. 2,5M NaOH kullanımında elde edilen veriler 1M kullanımla elde edilen sonuçlarla paralellik göstermektedir. % Kül değeri 180°C’ye kadar düşmekte ancak sonrasında 220 °C’de artmakta buna bağlı olarak da % kül atma başarısı düşmektedir. 4 M NaOH kullanımında %kül değeri sıcaklığın artması ile düşmekte buna bağlı olarak da %kül atma başarısı artmaktadır.

Deney sonuçları incelendiğinde 45µ tane boyutu, %5 katı oranı, 1 saat liç süresinde değişen sıcaklık ve molarite değerlerinde 220 °C sıcaklıkta molaritedeki artış kül değerini %1,16’dan 1,91’e çıkarmakta kül atma başarısını ise %20 azaltmaktadır. Sıcaklık değeri 180 °C’ye indirildiğinde kül değeri 1M NaOH üzerinde benzer bir trend izlemekte kül atma başarısında önemli bir değişime yol açmamaktadır. 130 °C’de uygulanan otoklav NaOH liçinde ise molaritenin artması ile kül değeri %2’den %1,29’a düşmekte ve kül atma başarısı %20 artmaktadır. 180 °C sıcaklık değerinde ve 1M NaOH kullanımında kül değeri %1,04’e düşmekte kül atma başarısı ise %72’ye çıkmaktadır. Buna paralel olarak

130 °C sıcaklıkta 4M NaOH kullanımında kül değeri %1,29'a düşmekte kül atma başarısı ise %65 olmaktadır. Uygulanan iki deneyin sonuçları benzerlik göstermesine karşın, tez kapsamında birincil amaç maksimum kül atma başarısı ile minimum kül değeri içeren temiz kömür konsantre eldesidir. Aynı zamanda düşük NaOH kullanımının hem ekonomik hem çevresel yönden avantaj olduğu göz önüne alındığında otoklav liçinde uygun parametreler 180 °C sıcaklık değerinde 1M NaOH kullanımıdır.

Çözeltinin difüzyon hızı sıcaklığın artmasıyla artmakta buna bağlı olarak viskozitesi ve yüzey gerilimi azalmaktadır. Aynı zamanda polaritesinin azalması sulu çözeltinin apolar yapıdaki molekülleri çözme eğiliminin artmasına neden olmaktadır. Yüksek sıcaklık etkisi, kömür moleküllerinde oluşan depolimerizasyon sonucu daha küçük moleküllere dönüşümüne sebep olmaktadır. Bu nedenle yüksek sıcaklıkta yapılan çalışmalarda gözlenen kütle kaybının nedeni uçucu maddenin gaz formunda uzaklaşması ve sıvı ürün oluşumu olarak açıklanmaktadır. Bu duruma ek olarak sıcaklık arttıkça kömürden uzaklaştırılan kül miktarı artmasına rağmen, gazlaşma sonucunda organik kısım azaldığı için kül miktarının nispeten arttığı görülmektedir.

3.3.5.3 Sabit Molarite, Tane Boyutu, Sıcaklık ve Katı Oranı Değerlerinde Liç Süresinin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi

Sabit 180°C sıcaklık, %5 katı oranı, 45µ tane boyutu ve 1M NaOH molarite değerlerinde değişen liç sürelerinin (1-3-5 saat) temiz kömür % kül ve %kül atma başarısı üzerindeki etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deney sonuçları Şekil 3.47'de verilmiştir. Deney şartları aşağıda belirtilmiştir.

Tane boyutu: -45µ

Sıcaklık: 180 °C

Liç Süresi: 1-3-5 saat

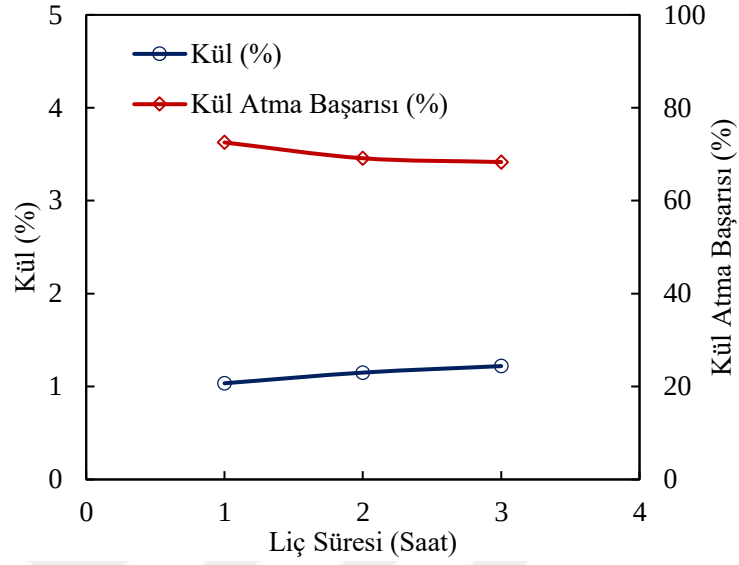
pH: 14

NaOH: 1 M

Katı oranı: % 5

Karıştırma Hızı: 1000 rpm

Çözücü: NaOH 40g/mol MERCK



Şekil 3.47 1 M NaOH, %5 katı oranı ve 180 °C liç şartlarında zaman etkisi

Şekil 3.47’de sunulan grafik incelendiğinde liç süresi arttıkça temiz kömür konsantresi kül değerinde %0,2’lik bir artış olurken kül atma başarısı %5 azalmaktadır. Bu nedenle en uygun liç süresi 1 saat olarak belirlenmiştir. Uygulanan işlemlerin konsantre değerleri Tablo 3.15’de sunulmuştur. Tablo 3.15 incelendiğinde flotasyon ile %5,6 kül değerinde %41,57 ağırlık verimi ile üretilen konsantreye HCl liçi uygulaması sonucu %3,6 kül değerinde %40,49 ağırlık verimi ile temiz kömür konsantresi elde edilmiş ve bu konsantre otoklavda uygulanan kostik liç sonucunda %1,04 kül değerinde nihai temiz kömür konsantresi %38,26 ağırlık verimi ile üretilmiştir.

Tablo 3.15 Uygulanan işlemler sonucu elde edilen konsantre değerleri

Ürün	Ağırlık (%)	Kül (%)	S (%)	ÜİD* (kcal/kg)
Besleme Malı Kömür Numunesi	100,00	10,8	0,39	7715
Flotasyon Konsantresi	41,57	5,6	0,38	8130
HCl liç ürünü	40,49	3,69	0,38	8206
Atmosferik NaOH liçi ürünü	38,64	2,7	0,37	8237
Otoklav NaOH liçi ürünü	38,26	1,04	0,37	8390

*ÜİD: Üst ısı değeri

3.4 Kömür Artıklarının Değerlendirilmesi

Zonguldak kozlu lavvar tesisinden alınan temiz kömür konsatresi besleme malı XRD sonuçlarına (Şekil 2.3) dayanarak besleme malı içerisinde kil oranının yüksek olduğu belirlenmiştir. Yapılan flotasyon testleri sonucunda besleme malı içerisinde bulunan kaolin, montmorillonit, illit gibi kül yapıcı kil minerallerinin büyük kısmı flotasyon işlemi sonrası artığa alınmaktadır. Flotasyon işlemi sonrası artık olarak ayrılan bu kısımdan nadir toprak elementlerinin eldesi için gerekli test çalışmaları Bölüm 1.3’de detaylı olarak anlatılan yöntem ile suni kil örnekleri üzerinde denenmiştir. İyon değişim liçi ile kolayca kazanılan nadir toprak elementlerinin üretim maliyeti oldukça düşük olmakla birlikte kazanım verimi oldukça yüksektir.

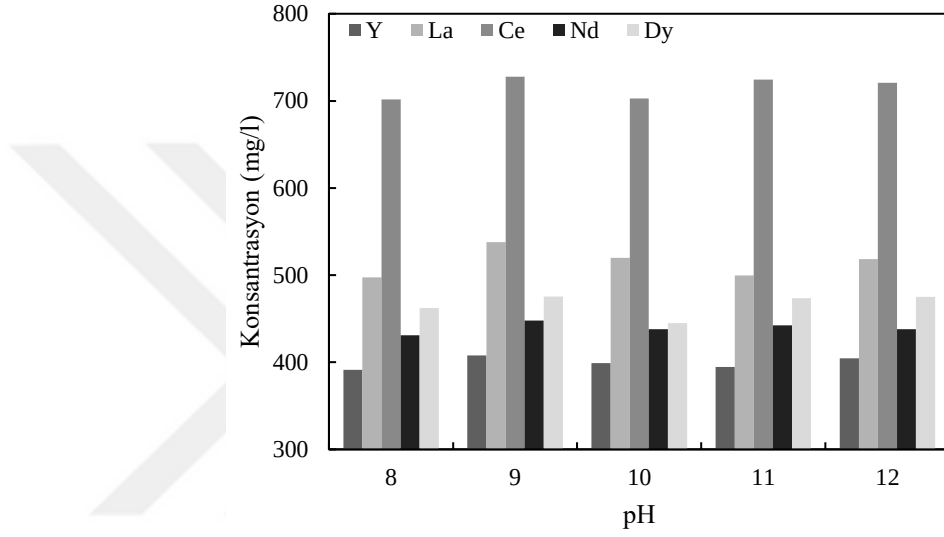
3.4.1 Suni Kil Numunelerinin Hazırlanması

Sigma Aldrich-Green Clays Co.'dan satın alınan kaolin, montmorillonit ve illit örnekleri ile Georgia Kaolin kili kullanılarak test çalışmalarına başlanmıştır. Bu kil örnekleri ve Georgia Kili nadir toprak elementi (NTE) iyonlarının negatif yüklü kil yüzeyinde adsorbe olmasını sağlamak için bilinen konsantrasyonlarda $DyCl_3$, YCl_3 , $LaCl_3$, $CeCl_3$ ve $NdCl_3$ içeren nadir toprak klorürleri ile temas ettirilmiştir. Her bir deneyde 15 g kil numunesi ile çalışılmış 1:5 katı-sıvı oranında 125 ml Erlenmeyer beher içerisine alınmış ve karışım önceden belirlenen süre boyunca ve belirli pH'ta manyetik karıştırıcı vasıtasıyla çalkalanmıştır. NTE klorür çözeltilerinin konsantrasyonları suni kil numuneleri üzerindeki NTE konsantrasyonunun kurutulduktan sonra 400 mg/l olacağı şekilde belirlenmiştir. Çalkalamada işleminden sonra kil numunesi filtre edilmiş ve gece boyunca 60°C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. Hazırlanan yapay iyon adsorpsiyon killerindeki NTE miktarı ICP/MS kullanılarak analiz edilmiştir.

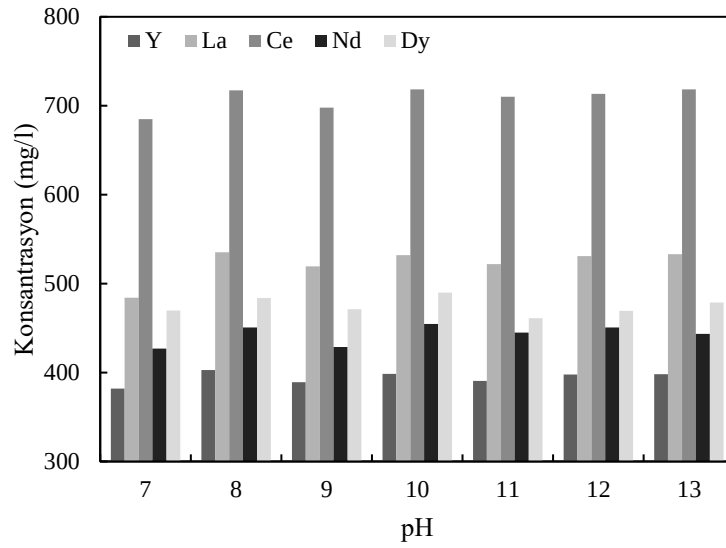
Şekil 3.48-3.50’de değişen pH değerlerinde farklı zamanlarda kaolin numunesi ile temas eden NTE+Y değerlerini göstermektedir. Tablo 3.16’da kaolin numunesinin besleme malı ICP/MS içeriği sunulmuştur.

Tablo 3.16 Kaolin besleme malı numunesi ICP/MS sonuçları

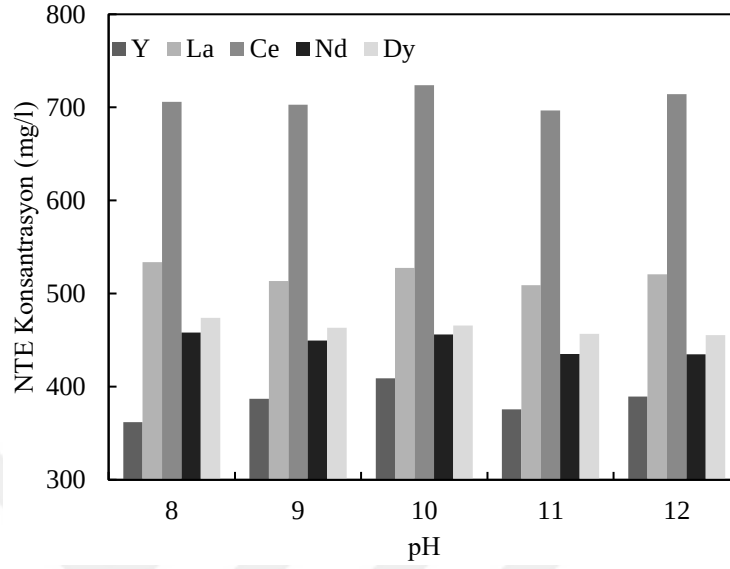
Y (mg/l)	La (mg/l)	Ce (mg/l)	Nd (mg/l)	Dy (mg/l)
26,49	113,43	198,78	91,89	6,43



Şekil 3.48 25°C sıcaklık ve 1 saat karıştırma süresinde pH etkisi (Kaolin)



Şekil 3.49 25°C sıcaklık ve 24 saat karıştırma süresinde pH etkisi (Kaolin)

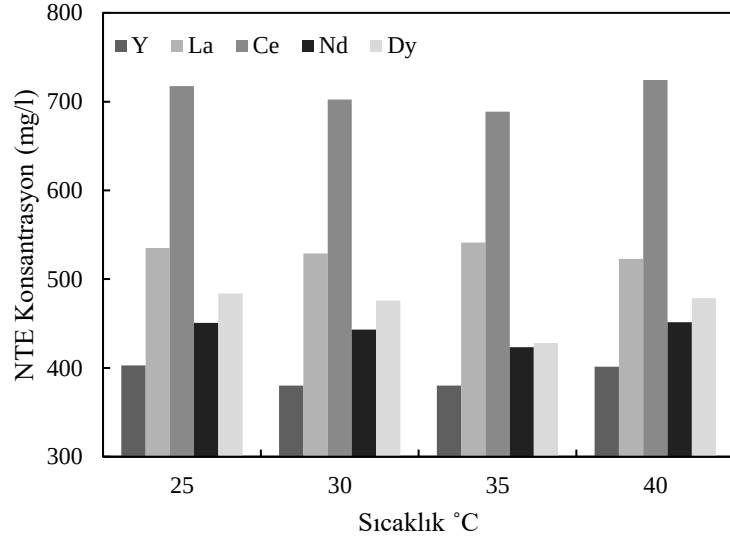


Şekil 3.50 25°C sıcaklık ve 48 saat karıştırma süresinde pH etkisi (Kaolin)

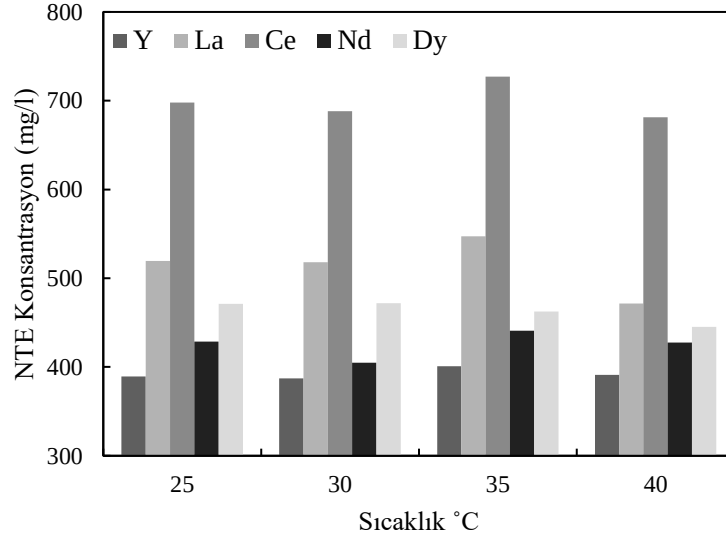
Şekil 3.48-3.50’de değişen pH değerlerinde farklı zamanlarda kaolin numunesi ile temas eden NTE+Y değerleri verilmektedir. NTE +Y iyonlarının adsorpsiyonunun pH’dan büyük ölçüde bağımsız olduğu anlaşılmaktadır. Numunede bulunan NTE içeriği bir saatlik temas süresinden sonra artmamaktadır. Genel olarak, fiziksel adsorpsiyon kinetiği kimyasal adsorpsiyona göre daha hızlıdır. Seryum konsantrasyonlarının büyük ölçüde 400 mg/l’den daha yüksek olduğu dikkat çekmektedir, bu da kil numunesinde ~ 200 mg/l Ce olduğunu göstermektedir. Tablo 3.16, kil numunesinin kendi bünyesinde yaklaşık 100 mg/l La ve 90 mg/l Nd’ye sahip olduğunu göstermektedir.

Şekil 3.51-3.55 farklı pH’larda ve temas zamanlarında hazırlanan iyon adsorpsiyon kilinin (kaolin) NTE+Y içerikleri üzerinde sıcaklık etkisini göstermektedir. NTE+Y adsorpsiyonunun değişen pH’dan bağımsız olduğunu ve adsorpsiyon kinetiğinin hızlı olduğunu tekrar ortaya çıkarmaktadır. Bu bulgular sonucunda yüzey yükü yoğunluğu pH’dan bağımsız olan kil mineralinin bazal yüzeyine NTE³⁺ iyonlarının adsorbe etmesi şaşırtıcı olmamaktadır. Yapısal kökenli olan yüzey yükü yoğunluğu sıcaklığa göre değişmemektedir bu da adsorpsiyonun neden sıcaklıktan bağımsız olduğunu da açıklayan

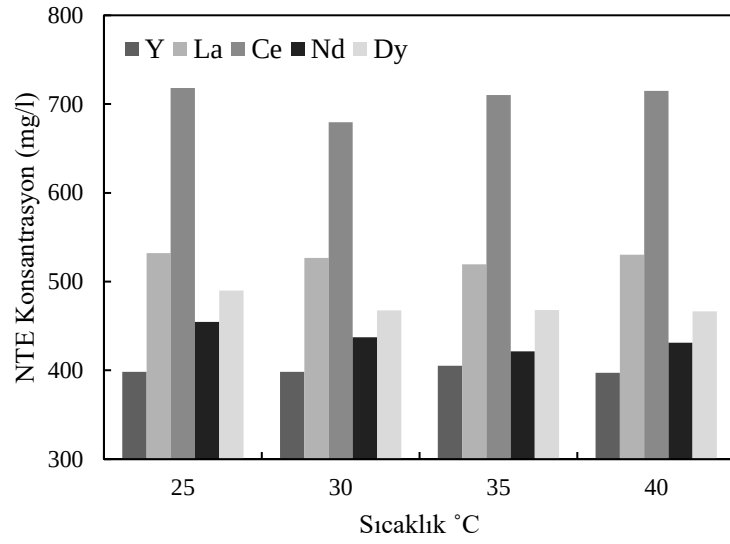
bir diğer bulgu olmaktadır. Kaolin için optimum çalışma parametreleri pH 10, 24 saat temas süresi ve 25 °C olarak belirlenmiştir.



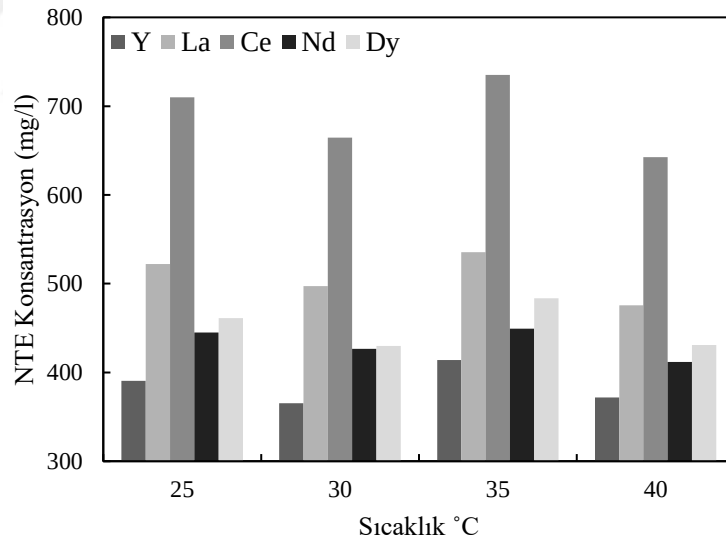
Şekil 3.51 pH 8’de ve 24 saat karıştırma süresinde sıcaklık etkisi (Kaolin)



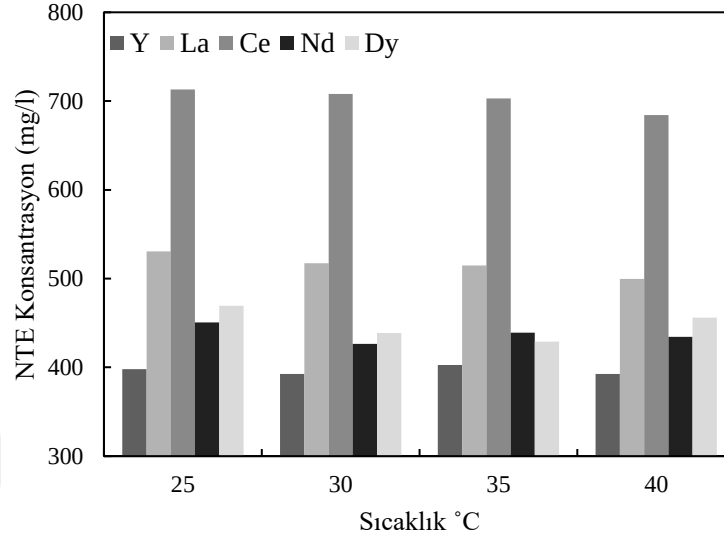
Şekil 3.52 pH 9’da ve 24 saat karıştırma süresinde sıcaklık etkisi (Kaolin)



Şekil 3.53 pH 10'da ve 24 saat karıştırma süresinde sıcaklık etkisi (Kaolin)



Şekil 3.54 pH 11'de ve 24 saat karıştırma süresinde sıcaklık etkisi (Kaolin)



Şekil 3.55 pH 12’de ve 24 saat karıştırma süresinde sıcaklık etkisi (Kaolin)

Şekil 3.56 ve 3.58, montmorillonit numunesinden hazırlanan suni iyon adsorpsiyon killerinin NTE+Y içeriğini göstermektedir. Tablo 3.17’de montmorillonit numesinin besleme malı ICP/MS içeriği sunulmuştur.

Tablo 3.17 Montmorillonit besleme malı ICP/MS sonuçları

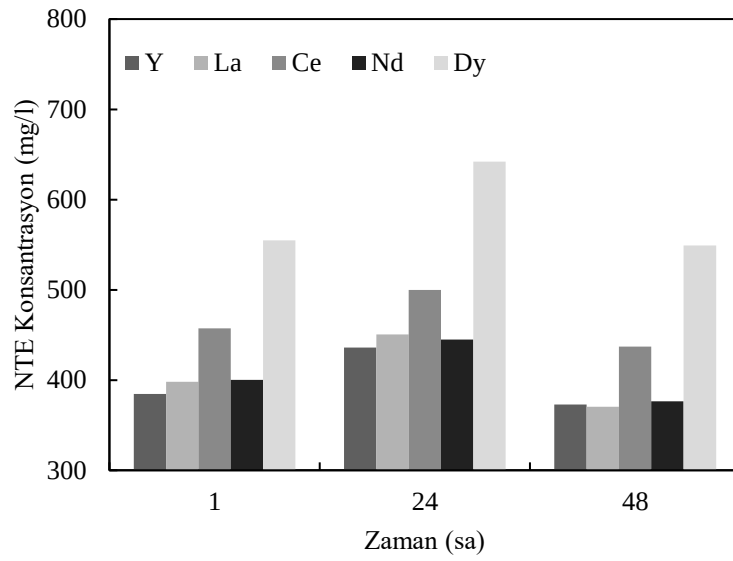
Y (mg/l)	La (mg/l)	Ce (mg/l)	Nd (mg/l)	Dy (mg/l)
7	12	25	21	0,92

Şekil 3.56-3.58’de sunulan montmorillonit numunesi ile hazırlanan suni iyon adsorpsiyon killerinin NTE+Y içeriğine ait sonuçlar incelendiğinde, NTE+Y’nin adsorpsiyonunun, pH 11’de nadir toprak hidroksitlerinin $NE(OH)_3(s)$ ’in minimum çözünürlüğüne yakın bir pH’da minimum olduğunu göstermektedir. pH 11’in üzerindeki pH’larda adsorpsiyon faz ayrımlı hidroksit olarak oluşabilmektedir.

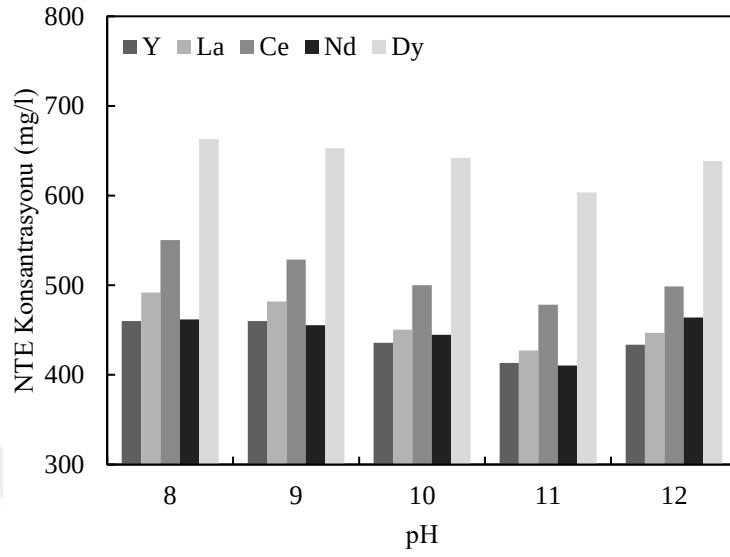
Zaman etkisi ile ilgili olarak ise adsorpsiyon bir saat çalkalamadan sonra maksimuma ulaşmakta ve ardından düşmektedir. Bununla birlikte, iyon adsorpsiyon killerinin NTE

içerikleri, doğal olarak oluşan iyon adsorpsiyon killerinin tipik konsantrasyonları aralığında kalmaktadır.

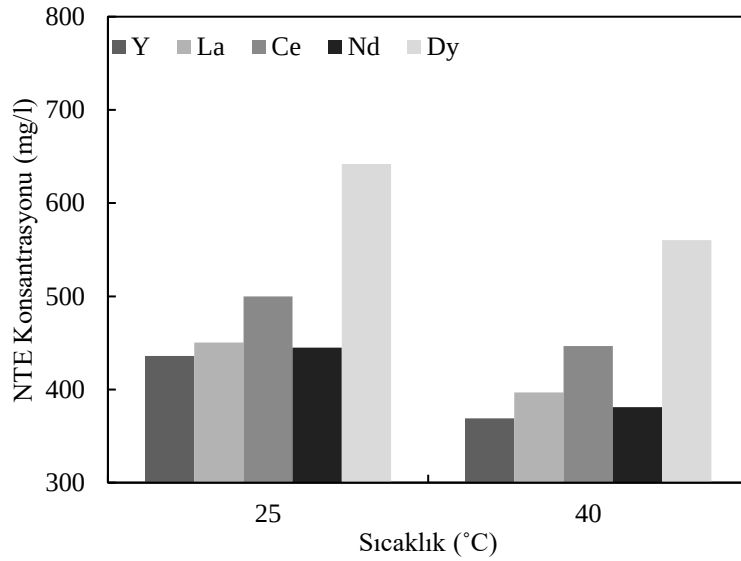
Şekil 3.58 iyon adsorbsiyon killerinden montmorillonit kullanılarak NTE+Y içeriğinin sıcaklıkla değişimi pH 10'da 24 saatlik temas süresi kullanılarak elde edilen sonucunu göstermektedir. Grafikten anlaşılabacağı üzere NTE+Y içeriği sıcaklık artışı ile azalmaktadır.



Şekil 3.56 25°C sıcaklık ve pH 10'da karıştırma süresinin etkisi (Montmorillonit)



Şekil 3.57 25°C sıcaklık ve 24 saat karıştırma süresinde pH etkisi (Montmorillonit)



Şekil 3.58 pH 10 ve 24 saat karıştırma süresinde sıcaklık etkisi (Montmorillonit)

Yapılan çalışmalar sonucunda NTE+Y türlerinin montmorillonit üzerindeki adsorpsiyon başarısı pH 10'da 24 saatlik bir temas süresinde ve 25 °C sıcaklıkta maksimuma ulaşmaktadır.

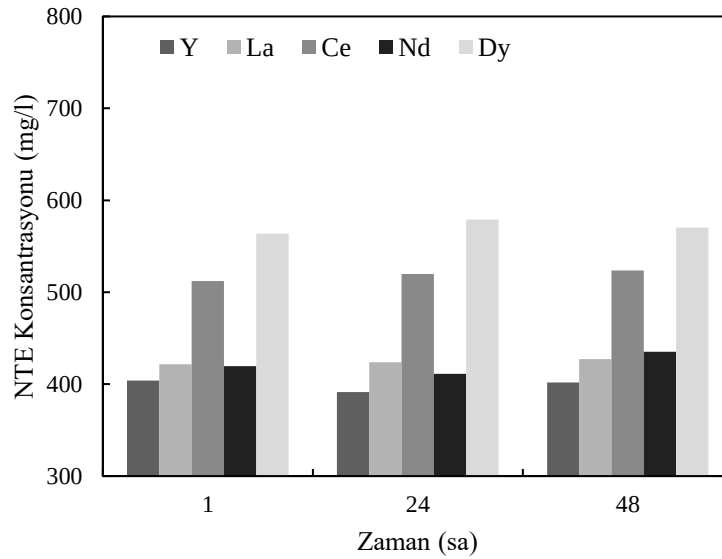
Şekil 3.59-3.61 illit kil numunesi kullanılarak hazırlanan suni kil örneğinde bulunan NTE+Y sonuçları verilmiştir. Tablo 3.18’de illit numesinin besleme malı ICP/MS içeriği sunulmuştur.

Tablo 3.18 İllit Besleme malı ICP/MS sonuçları

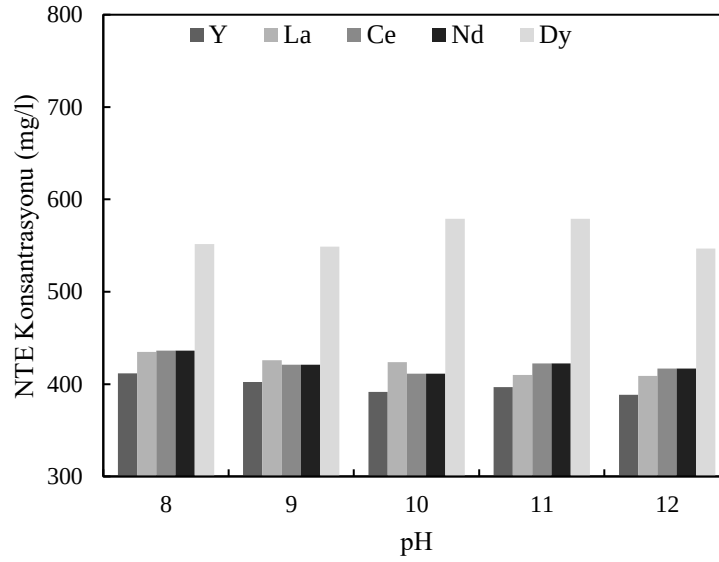
Y (mg/l)	La (mg/l)	Ce (mg/l)	Nd (mg/l)	Dy (mg/l)
22	26	51	24	3

Tablo 3.18’de verildiği üzere Green Clays Co’dan alınan illit numesinin 26 mg/l La, 51 mg/l Ce, 22 mg/l Y, 24 mg/l Nd ve 3 mg/l Dy içerdiğini göstermektedir.

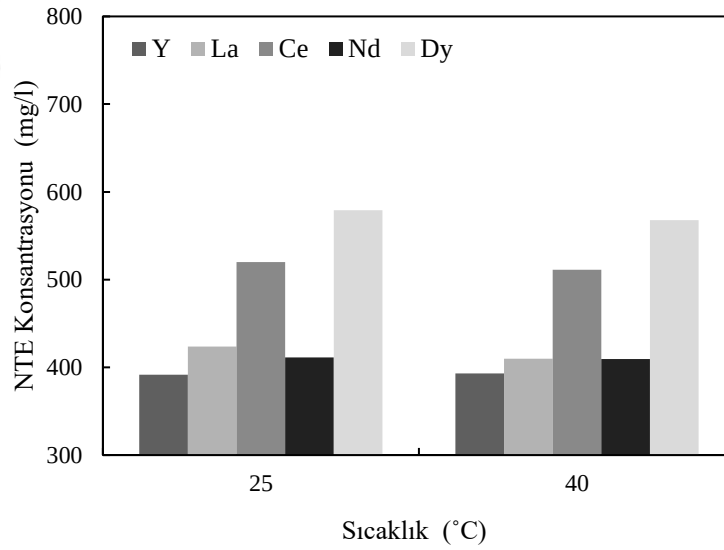
Şekil 3.59-3.61 illit kil numunesi kullanılarak hazırlanan suni kil örneğindeki sonuçları göstermektedir. Yapılan testler sonucunda pH 10, 25°C sıcaklıkta ve 24 saat temas süresinde iyon değişim liçi için besleme numunesi olacak suni numune hazırlanmasında optimum değerler elde edilmiştir.



Şekil 3.59 25°C sıcaklık ve pH 10’da karıştırma süresinin etkisi (İllit)



Şekil 3.60 25°C sıcaklık ve 24 saat karıştırma süresinde pH etkisi (İllit)



Şekil 3.61 pH 10 ve 24 saat karıştırma süresinde sıcaklık etkisi (İllit)

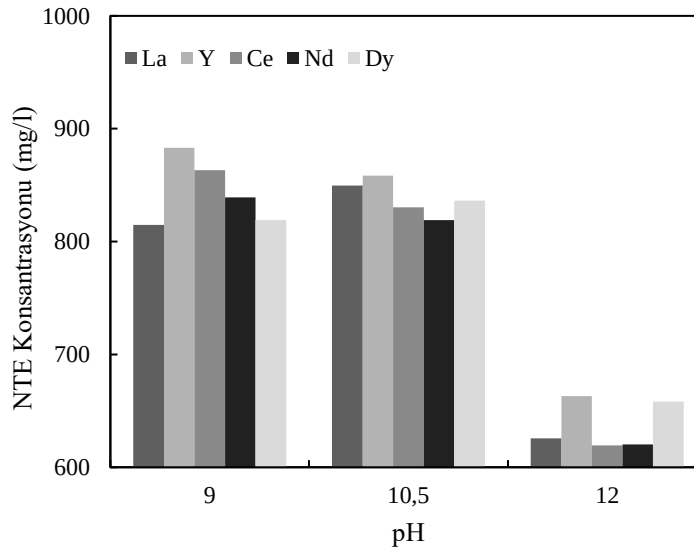
Tablo 3.19’da Georgia Kaolini numesinin besleme malı ICP/MS içeriği sunulmuştur. Şekil 3.62’de 25 °C sıcaklık ve 24 saat karıştırma süresinde farklı pH değerlerinde hazırlanan kil örneklerinin NTE+Y içerikleri belirtilmiştir.

Tablo 3.19 Georgia Kaolini besleme malı ICP/MS sonuçları

Y (mg/l)	La (mg/l)	Ce (mg/l)	Nd (mg/l)	Dy (mg/l)
19	52	80	51	5

Tablo 3.19 Georgia Kaolin numunesi bünyesinde 52 mg/l La, 80 mg/l Ce, 19 mg/l Y, 51 mg/l Nd ve 5 mg/l Dy içeriğini göstermektedir.

Georgia'dan alınan kaolin kil numunesi de diğer killerde olduğu gibi aynı amaçla suni numune hazırlamak için kullanılmıştır. Örneklerin her biri 800 mg/l NTE içerecek şekilde hazırlanmıştır. Yapılan çalışmalar NTE adsorpsiyonunun sıcaklık ve etki süresinden bağımsız olduğunu buna rağmen pH'a duyarlı olduğunu göstermektedir. Şekil 3.62'de görüldüğü üzere pH 12'de iyon adsorpsiyonunun keskin bir şekilde düştüğü görülmektedir.



Şekil 3.62 25 °C sıcaklık ve 24 saat karıştırma süresinde pH etkisi (Georgia Kaolin)

Yapılan çalışmalar sonucu Georgia kaolin kilinde optimum şartların pH 10,5'de 24 saat temas süresinde ve 25 °C sıcaklık olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

3.4.2 İyon Değişim Liç Testlerinde Kullanılan Orjinal Çözücüler

İyon değişim liçlerinde kullanılacak olan iyon adsorpsiyon kil numuneleri kaolin, montmorillonit, illit ve Georgia kaolininin özellikleri bir önceki bölümde detaylı anlatılmıştır. Bütün liç testleri pH 5’de 25°C sıcaklıkta çeşitli çözücü konsantrasyonları kullanılarak uygulanmıştır. Tablo 3.20’de liç deneylerde kullanılan çeşitli çözücüler gösterilmektedir.

Tablo 3.20 Testlerde kullanılan çözücülerin listesi

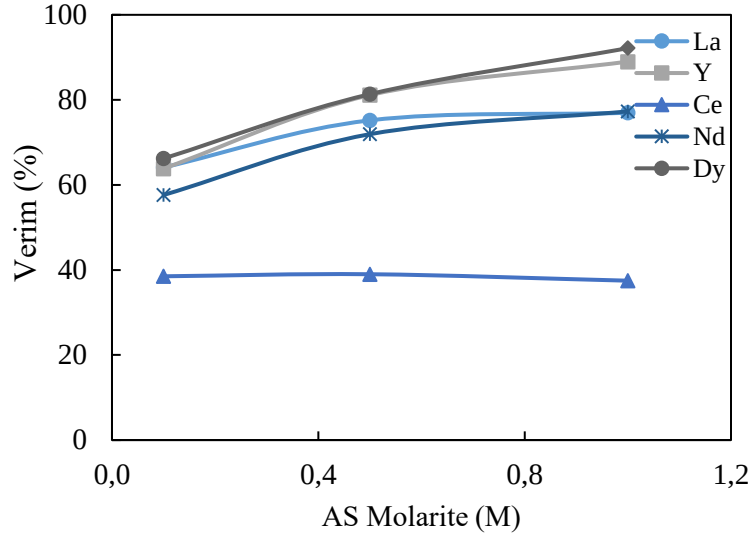
Kimyasal Adı	Molekül Formülü	Zincir Uzunluğu
Ammonium sulfate (AS)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-
Aminomethylpropanol (AMP)	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}$	4
Dodecylamine hydrochloride (DAH)	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{ClN}$	12
Hexadecyltrimethylammonium chloride (HTAC)	C_{16}TACl	16

Liç testleri sonucunda Tablo 3.20’de sunulan ammonium sulfate (AS), dodecyl amine hydrochloride (DAH), 2-amino-2-methyl propanol (AMP) ve hexadecyltrimethylammonium chloride (HTAC) olumlu sonuçlar vermektedir. DAH ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{ClN}$) ve HTAC (C_{16}TACl)’nin suda çözünmesi zincir uzunluğu nedeniyle zor olmaktadır. Bu durumun üstesinden gelmek için bu çözücüler ethanol (20ml) ile çözüldükten sonra ethanol+çözücü karışımına 80 ml deionized su eklenerek liç işlemlerinde kullanılmak üzere hazırlanmıştır.

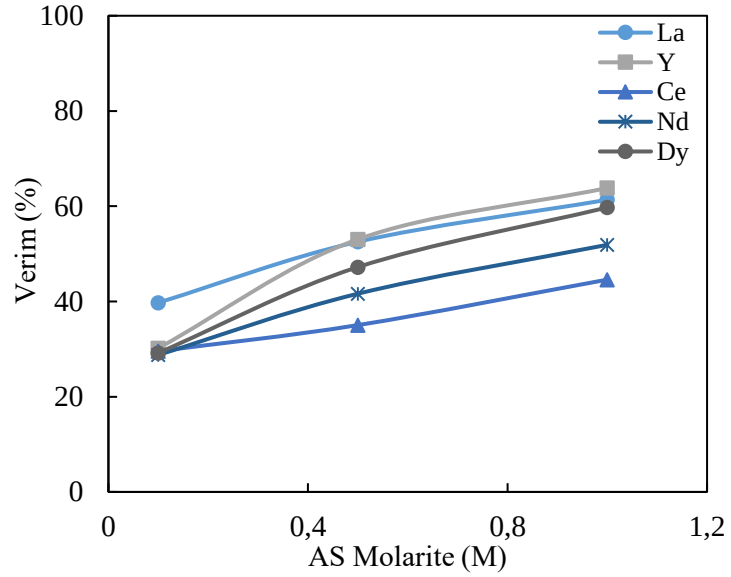
3.4.2.1 Ammonium Sulfate Kullanılarak Gerçekleştirilen İyon Değişim Liçi

Şekil 3.63-3.66 geleneksel çözücülerden $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kullanılarak uygulanan iyon değişim liç testlerinin dört farklı kil numunesi üzerindeki sonuçlarını göstermektedir. Beklenildiği gibi çözücü konsantrasyonu arttıkça NTE kazanım verimi de artmaktadır fakat verim değerleri NTE türlerinde farklılık göstermektedir. Kaolin numunesinde

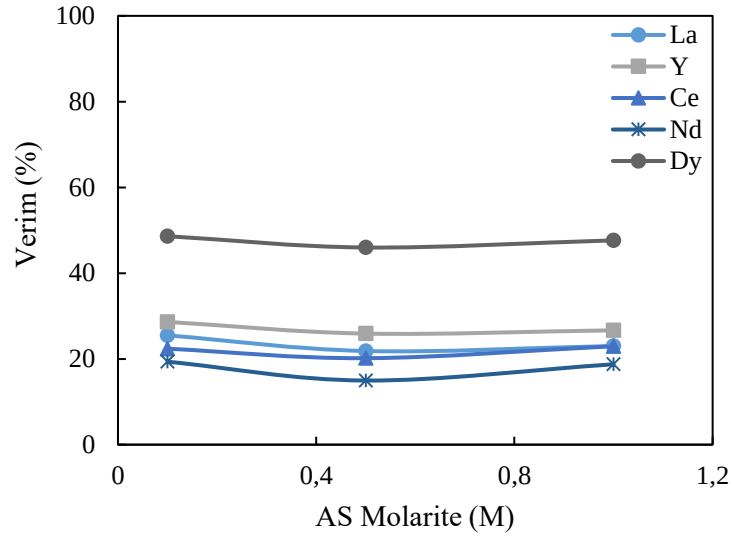
bulunan NTE'nin çoğu % 75-91 verim aralığında liç testlerine cevap vermektedir. Ancak, Ce geleneksel NH_4 ile uygulanan iyon değişim liçinden etkilenmemektedir.



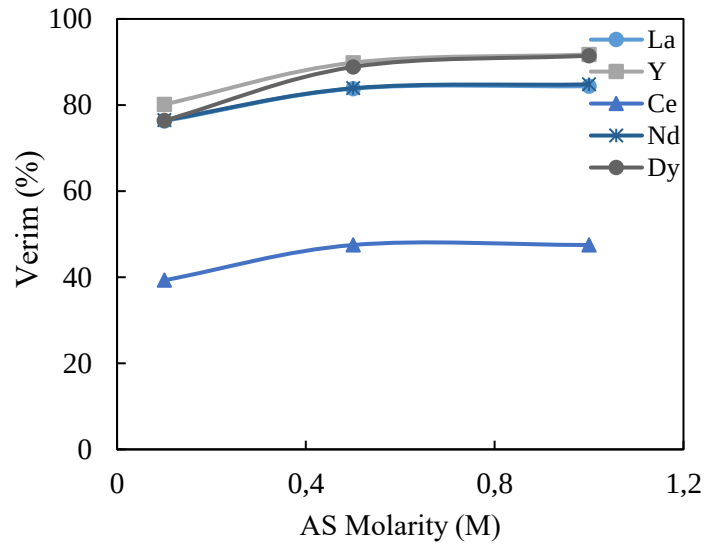
Şekil 3.63 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Kaolin)



Şekil 3.64 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Montmorillonit)



Şekil 3.65 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (İllit)



Şekil 3.66 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Georgia kaolin)

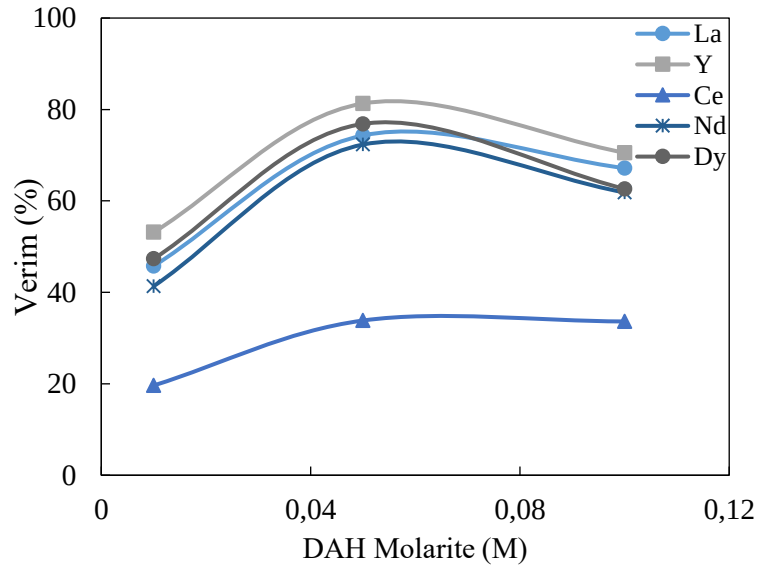
0,5 M AS kullanılarak uygulanan iyon değişim liçlerin sonucunda Georgia kaolini ve kaolin (Sigma) numunesinde %80-90 verim değeri elde edilmektedir. Ce verim değeri diğer NTE'lere nazaran %40-50 olarak belirlenmiştir. Bunun nedeni ise Ce'un Ce(IV)(OH)_4 olarak absorplanması olarak açıklanmaktadır. İllit numunesi ile yapılan liç testleri sonucunda ise elde edilen verim değerleri La, Y, Ce ve Nd için %20-30 aralığında

iken Dy için bu değer yaklaşık %50 olarak elde edilmiştir. İllit ile yapılan test çalışmaları sonucu elde edilen sonuçların kaoline nazaran düşük olmasının sebebi bazı NTE^{3+} iyonlarının illit yapısındaki katmanlar arasında adsorplanması sonucu NNH_4^+ iyonlarıyla kazanılmasının zorlaşmasından kaynaklanmaktadır.

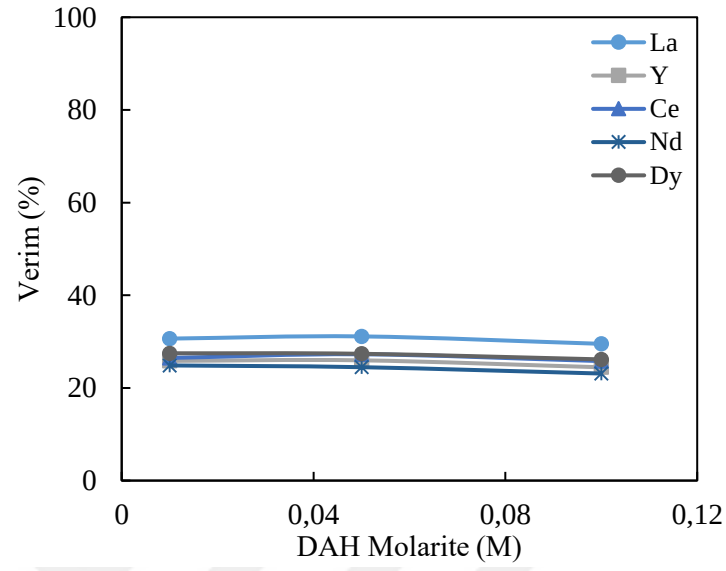
Montmorilonit numunesi ile yapılan deneyler sonucunda verim değerleri Kaolonite nazaran düşük sayılmaktadır. Verim değerleri %50-65 arasında kalmakta bu durum NTE^{3+} iyonlarının ara katmanlarda kalmasından kaynaklanmaktadır. 2:1 katman yapılı minerallerde bazı NTE^{3+} iyonlarının montmorilonitteki katmanlar arasında adsorbe olması sonucu NNH_4^+ iyonları ile kazanılmasını zorlaştırmaktadır.

3.4.2.2 Dodecylamine Hydrochloride Kullanılarak Gerçekleştirilen İyon Değişim Liçi

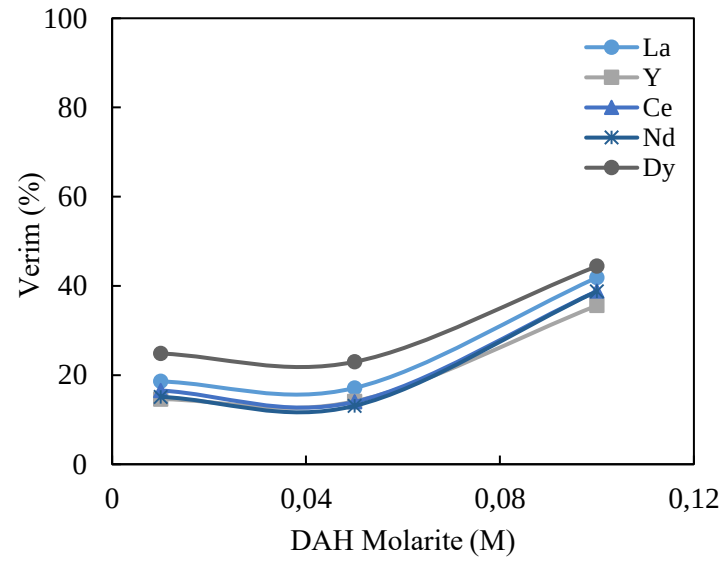
Şekil 3.67-3.70 Dodecylamine Hydrochloride (DAH) kullanılarak uygulanan iyon değişim liç testlerinin dört farklı kil numunesi üzerindeki sonuçlarını göstermektedir. Beklenildiği gibi çözücü konsantrasyonu arttıkça NTE kazanım verimi de artmaktadır fakat verim değerleri NTE ve kil türlerine göre farklılık göstermektedir.



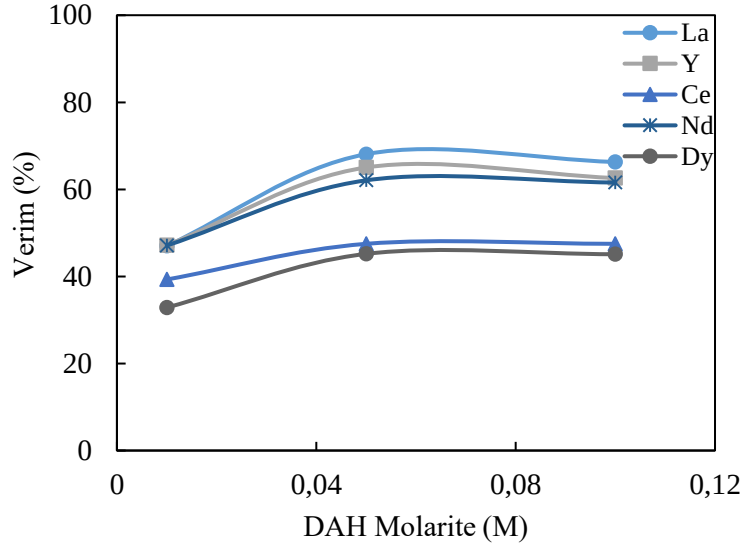
Şekil 3.67 DAH Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Kaolin)



Şekil 3.68 DAH Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Montmorillonit)



Şekil 3.69 DAH Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (İllit)



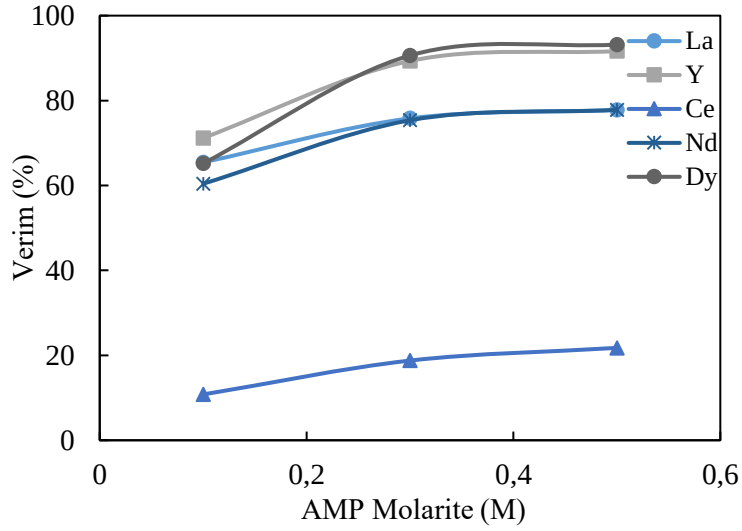
Şekil 3.70 DAH Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Georgia Kaolin)

Şekil 3.67-3.70 suni iyon adsorpsiyon kileri üzerinde çözücü olarak DAH kullanılarak elde edilen iyon değişim liç sonuçlarını göstermektedir. Grafiklerde de görüldüğü üzere DAH konsantrasyonu arttıkça verim değerleri Georgia kaolonitte %50-70, montmorilonitte ise %25-30 aralığında artmaktadır. Artan DAH konsantrasyonuna bağlı olarak verim değerleri Şekil 3.69'da illit için %30'dan %50'ye, Şekil 3.67'de ise kaolonit için %60'dan %80'e artmaktadır. DAH ile elde edilen verim değerleri AS kullanılarak uygulanan liç testlerinin sonuçlarına yakın olmasına rağmen DAH konsantrasyonu 0,05M iken AS da bu değer 0,5-1M aralığındadır. Böylece daha düşük konsantrasyonlarda aynı verim değerlerine ulaşmak mümkün olmaktadır. Şekil 3.69'da illit numunesi için verim değerinde 0,1M DAH kullanımında keskin bir artış görüldüğünü göstermektedir. Buradan da DAH'ın AS'a nazaran daha etkili bir çözücü olduğu görülmektedir.

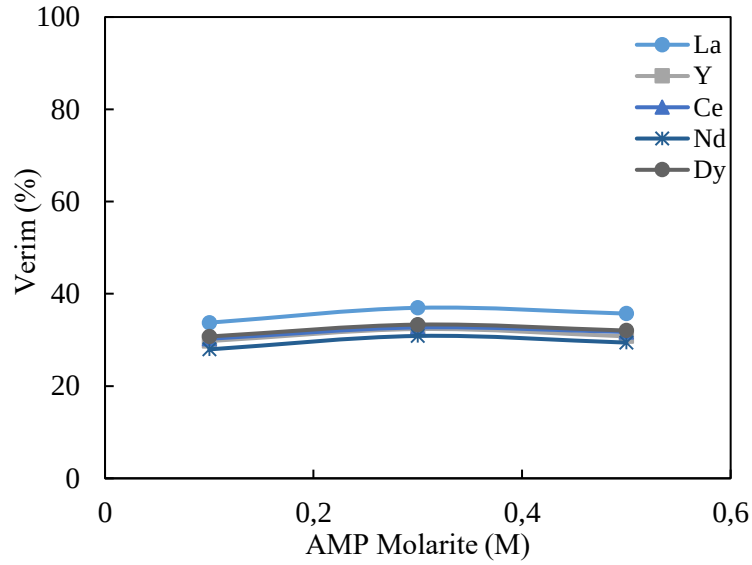
3.4.2.3 Aminomethylpropanol Kullanılarak Gerçekleştirilen İyon Değişim Liçi

Dört farklı kil numunesi üzerinde iyon değişimi liç testleri 2-amino-2-methyl-propanol ($H_2NC(CH_3)_2CH_2OH$) kullanılarak uygulanmış, sonuçları Şekil 3.71-3.74'de gösterilmiştir. Bu çözücünün seçilme nedeni DAH'dan daha fazla suda çözünür olması

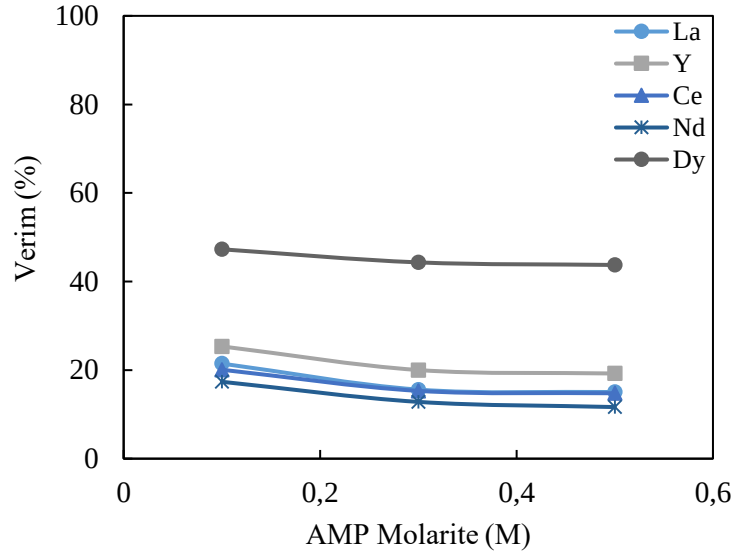
dolayısıyla çözücü dozajını daha da arttırabilmeye olanak sağlamasıdır. AMP, illit numunesi üzerinde NH_4^+ iyonları kadar etkili sonuçlar vermemektedir. Bu durum büyük molekül boyutu nedeniyle 2-amino-2-methyl propanolün NE^{3+} iyonlarını katmanlı yapıdaki mineraller içerisinde kazanamaması olarak açıklanmaktadır.



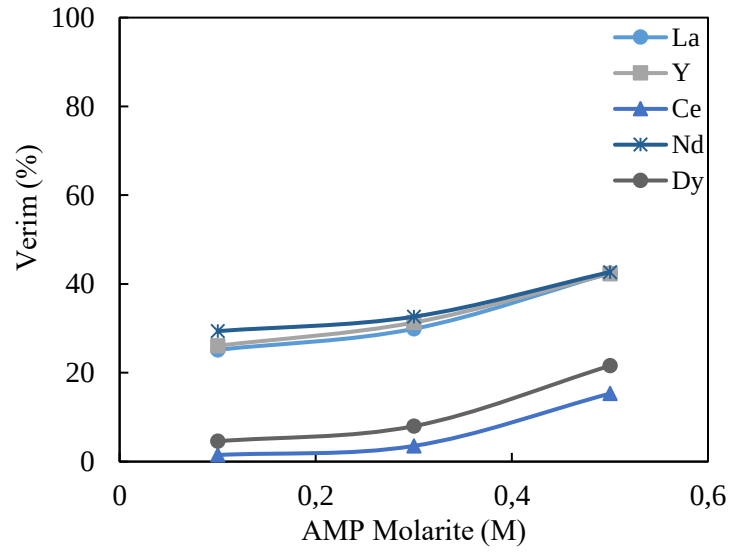
Şekil 3.71 AMP Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Kaolin)



Şekil 3.72 AMP Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Montmorillonit)



Şekil 3.73 AMP Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (İllit)



Şekil 3.74 AMP Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Georgia Kaolin)

Şekil 3.71 ve 3.74’de görüldüğü üzere, kaolonit killerinden La ve Nd’un kazanılmasında AMP oldukça etkin bir çözücüdür. Y ve Dy için de aynı derecede yüksek verimler (~%90) elde edilmektedir ancak Ce için aynı durum söz konusu olmamaktadır. Diğer genellikle üç değerlikli katyonlarla fiziksel olarak adsorbe olan La gurubu elementlerin aksine Ce^{3+} iyonları kolaylıkla atmosferik oksijenle (O_2) okside olmakta ve

Ce⁴⁺’e dönüşmektedir. CeO₂ cerianit olarak bulunmakta ve bu durum liç işlemi ile kazanımını zorlaştırmaktadır (Papangelakis ve Moldoveanu, 2014).

3.4.2.4 Hexadecyltrimethyammoniumchloride Kullanılarak Gerçekleştirilen İyon Değişim Liçi

Tablo 3.21-3.24 dört farklı suni kil numunesi üzerinde HTAC kullanılarak elde edilen liç testlerinin sonuçlarını göstermektedir. 0,05 M HTAC kullanımında pH 5’de 25°C sıcaklıkta 1saat boyunca karıştırılmalı olarak uygulanan liç testlerinin sonuçları aşağıda verilmiştir.

Tablo 3.21 HTAC Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Kaolin)

NTE	HTAC Kons. (M)	Besleme Malı		Katı Artık		NTE Verim (%)
		NTE (mg/l)	Ağ. (g)	NTE (mg/l)	Ağ (%)	
La	0,05	486,13	5	105,44	90	80,48
Y	0,05	391,55	5	42,28	90	90,28
Ce	0,05	711,29	5	429,31	90	45,68
Nd	0,05	417,08	5	90,38	90	80,50
Dy	0,05	465,20	5	55,36	90	89,29

Tablo 3.22 HTAC Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Montmorillonit)

NTE	HTAC Kons. (M)	Besleme Malı		Katı Artık		NTE Verim (%)
		NTE (mg/l)	Ağ. (g)	NTE (mg/l)	Ağ (%)	
La	0,05	427,29	5	327,24	85	34,90
Y	0,05	413,33	5	338,54	85	30,38
Ce	0,05	478,13	5	382,94	85	31,92
Nd	0,05	410,42	5	341,83	85	29,20
Dy	0,05	603,75	5	484,89	85	31,73

Tablo 3.23 HTAC Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (İllit)

NTE	HTAC	Besleme Mali		Katı Artık		NTE Verim (%)
	Kons. (M)	NTE (mg/l)	Ağ. (g)	NTE (mg/l)	Ağ. (%)	
La	0,05	423,63	5	382,51	85,2	23,07
Y	0,05	391,46	5	374,87	85,2	18,41
Ce	0,05	498,31	5	473,17	85,2	19,10
Nd	0,05	411,32	5	394,97	85,2	18,19
Dy	0,05	579,15	5	494,87	85,2	27,20

Tablo 3.24 HTAC Konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Georgia Kaolin)

NTE	HTAC	Besleme Mali		Katı Artık		NTE Verim (%)
	Kons. (M)	NTE (mg/l)	Ağ. (g)	NTE (mg/l)	Ağ. (%)	
La	0,05	403,00	5	202,63	96,6	51,43
Y	0,05	346,00	5	106,83	96,6	70,17
Ce	0,05	431,00	5	303,34	96,6	32,01
Nd	0,05	385,00	5	172,62	96,6	56,69
Dy	0,05	326,6	5	158,32	96,6	53,17

Tablo 3.21-3.24’de sunulan dört farklı suni kil numunesi üzerinde HTAC kullanılarak elde edilen liç testlerinin sonuçlarını incelendiğinde illit numunesinde 0,05M konsantrasyonda verim değerleri %18-28 aralığında kalmaktadır. AS ve AMP kullanılarak yapılan liç testlerinin sonuçlarında da verim değerleri illit için düşüktür. Ancak bu çözücülerin konsantrasyonları HTAC konsantrasyonundan yaklaşık on kat daha yüksek olmaktadır.

Georgia kili ile yapılan test sonuçları incelendiğinde verim değerlerinin illit numunesi test sonuçlarından oldukça fazla olduğu görülmektedir. Sigma Aldrich’den alınan kaolin numunesinin verim değeri %80-90 aralığında olmaktadır. Ayrıca Ce verimleri neredeyse diğer lantanit serisi elementlerinin yarısına ulaşmaktadır. Daha önce de bahsedildiği üzere Ce killerde kolloid formda adsorblanmakta bu durumda iyon değişim liçine cevap vermesini zorlaştırmaktadır.

Yapılan araştırmalar sonucunda NH_4^+ iyonlarının kullanımı montmorilonitten hazırlanan iyon adsorpsiyon kil numunesi için en iyi opsiyon olmaktadır. NH_4^+ La için %61 verimle en iyi sonucu vermektedir. Diğerk çözücülerde ise bu oran %30-40 aralığında kalmaktadır. Bu çözücünden elde edilen yüksek verim küçük iyonik çaplarda 2:1 katmanlı kil yapılarında NTE^{3+} iyonlarının değışimine olanak sağlamasından kaynaklanmaktadır.

NH_4^+ ve AMP^+ iyonları kaolin numunesindeki Y için %88-91 aralığında verimle elde edilmekte ve bunu DAH^+ iyonları %70 verim değıeriyle takip etmektedir. Y için 0,3M AMP^+ 1M NH_4^+ iyonunun kullanımından daha verimli olduğı görölmektedir. Montmorillonit numunesinde bulunan Y için NH_4^+ iyonları %63 verim değıeri ile en iyi sonucu vermekte diğerk çözücülerde bu oran %25-30 aralığında kalmaktadır.

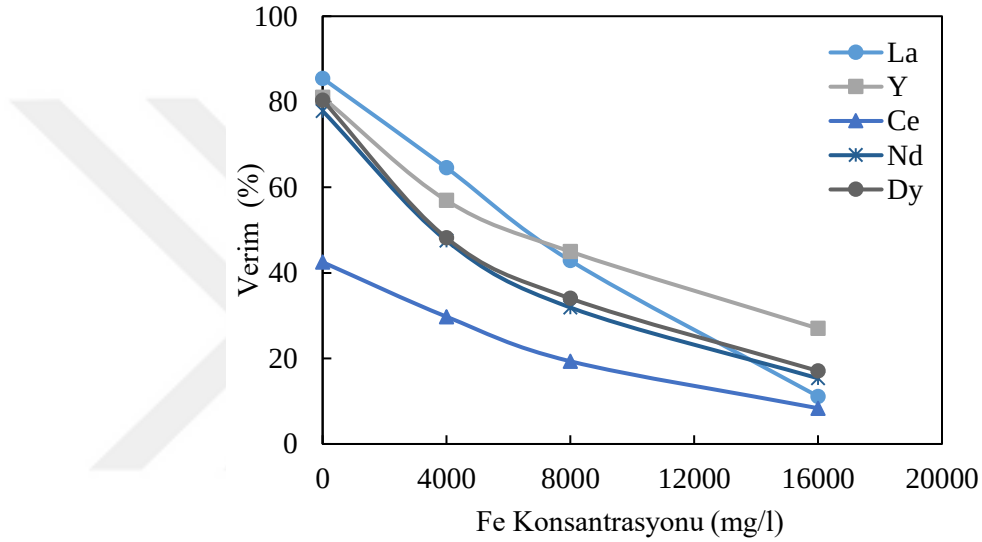
Nd için kaolin numunesinde NH_4^+ ve AMP^+ %77 verim değıerine sahiptir. DAH^+ iyonları %60 verim değıeriyle en yakın çözücü olarak belirlenmiştir. Montmorillonit numunesi kullanılarak yapılan testlerde Nd verim değıeri NH_4^+ kullanımında %51 olarak belirlenmiş ve bu kullanılan diğerk çözücüler içinde elde edilen en yüksek verim değıeri olmaktadır.

Kaolin numunesinde bulunan Dy için NH_4^+ ve AMP^+ iyonları ile %91-93 verim değıerleri elde edilmiştir. DAH^+ ise %57-59 bandında kalmaktadır. Özetlemek gerekirse amonyum sülfat tüm kil numunelerinde en iyi sonucu veren çözücü olmaktadır. Ancak, AMP^+ yaklaşık verim değıerleri ile alternatif çözücü olarak değıerlendirilmektedir.

3.4.3 İyon Değıişim Liçinde Fe Etkisinin İncelenmesi

Fe (III) varlığının iyon değıişim liçini olumsuz yönde etkiliyeceğıine detaylı literatür taraması sonucu ulaşılmıştır. Bu sebeple suni kil numunelerinde demirin liç testleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda suni iyon adsorpsiyon killlerinden Georgia kili kullanılmış ve solüsyon içerisine lantanit serisine ek olarak Fe^{3+} iyonları

eklenerek iyon değişim liç testleri uygulanmıştır. Suni kil numuneleri yzeylerinde yaklaşık olarak 400 mg/l La,Y,Ce,Nd ve Dy içermektedir. Ayrıca karışıma 4000, 8000 ve 16000 mg/l FeCl₃ eklemesi yapılmıştır. Suni numune hazırlama testleri pH 10,5’de uygulanmıştır. İyon değişim liç testleri 0,5M AS kullanılarak bu amaç için hazırlanan iyon adsorpsiyon kil numunelerine uygulanmış sonuçlar şekil 3.75’de verilmiştir.



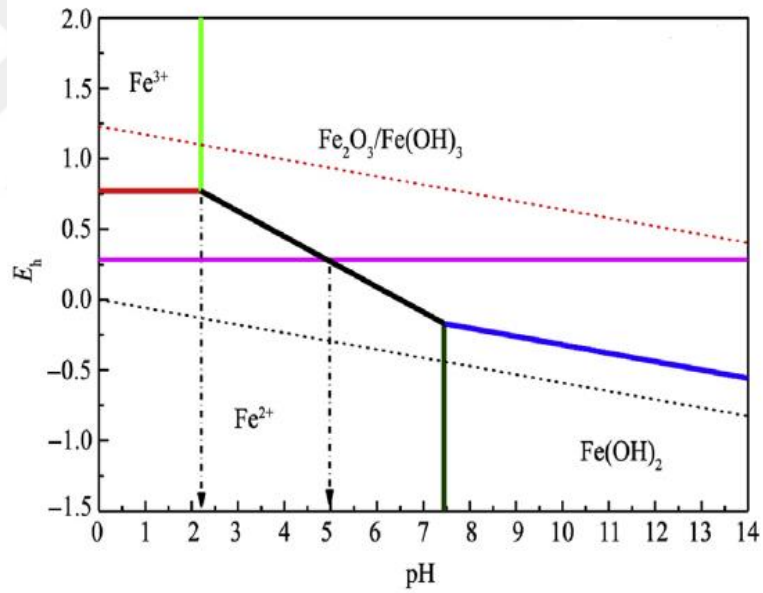
şekil 3.75 pH 5 ve 25°C sıcaklıkta 0,5M AS liç uygulamasında FeCl₃ konsantrasyonunun verim üzerindeki etkisi (Georgia Kaolin)

şekil 3.75’de açıkca görüldüğü üzere demir iyon değişim liçini önemli ölçüde engellemektedir. Örneğin demir varlığında Nd için verim değeri %90’dan %10’a keskin bir şekilde düşüş göstermektedir.

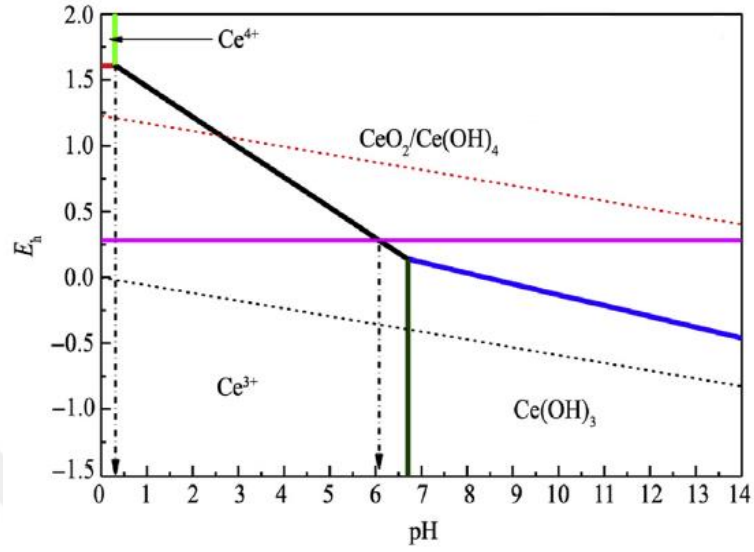
Demir varlığında iyon değişim liç veriminin gözle görülür bir biçimde düşmesi NTE iyonlarının demir oksit, hidroksit ve/veya oksihidroksit yapısında ortaya çıkması olarak açıklanmaktadır. Bu durum sadece NTE çözeltisinin su içerisinde eritilmesi ile giderilebilir. Bir başka çözüm ise asit kullanımı olmaktadır. şekil 3.76’daki (Lai ve diğer., 2018) E_h-pH diyagramına göre demir oksit yaklaşık pH 2’de oluşmaktadır. Buna alternatif ise indireme reaktiflerinin kullanılması ile daha yüksek pH’larda demir oksitin

çözünmesidir. E_h -pH diagramına göre pH 7'ye kadar demir oksitin çözünmesi mümkün olmaktadır. Bu indirgeyici liç prosesi kaolin killerinden demirin uzaklaştırılması için Georgia'daki kaolin endüstrisinde kullanılmaktadır.

Yapılan çalışmalar sonucu ve Şekil 3.77 incelendiğinde Ce^{3+} oksitin Ce^{4+} 'e yükseltgenmesi ve $CeO_2/Ce(OH)_4$ formunda oluşması iyon değişim liçini zorlaştırmaktadır (Bao ve Zhao, 2008; Bau, 1999; Bau ve Koschinsky, 2009; Lai ve diğer.,2018) Suni iyon adsorpsiyon kil numunesi ile yapılan çalışmaların sonuçları incelendiğinde Ce diğer NTE arasında iyon değişim liçi ile kazanılması en zor olan nadir toprak elementi olmaktadır.



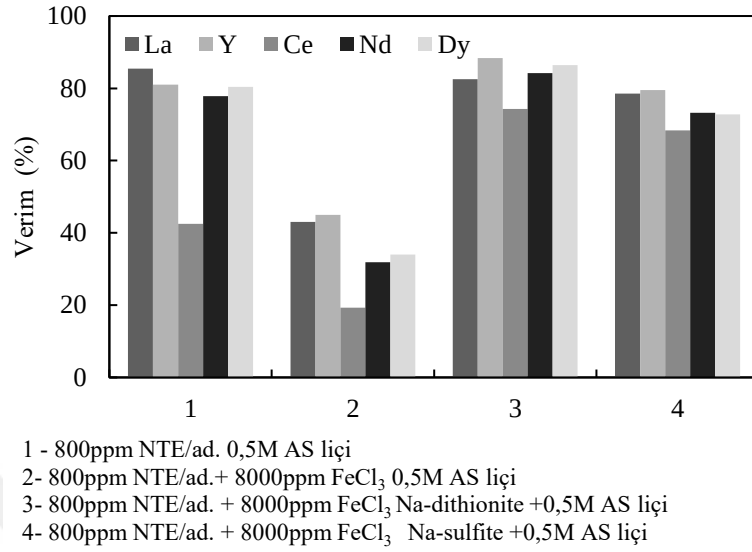
Şekil 3.76 Fe-H₂O'nin pH-Eh diagramı (Lai ve diğer., 2018)



Şekil 3.77 Ce-H₂O'nin Eh-pH diagramı (Lai ve diğer., 2018)

Çalışmaların başında kolloidal fazdaki NTE'lerin basitçe NTE oksit/hidroksit olarak bulunduğu ve iyon değişim liçine cevap vermediği düşünülmektedir. Ancak yapılan çalışmalar açıkça görülmektedir ki hem oksit hem de hidroksit yapıda karışık olarak bulunmaktadır. Bu durum kömür yan ürünlerinden NTE'lerin verimli bir şekilde kazanılması için yeni bir yöntem geliştirilmesinin ilk adımı olmaktadır.

Fe içeriğinin NTE kazanım verimi üzerindeki etkisi kanıtlandıktan sonra indirgeme liçi ile NTE kazanım deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Şekil 3.78'de sunulmuştur.



Şekil 3.78 Demir içeren suni kil numunesine uygulanan dört farklı liç sonucu

Şekil 3.78 incelendiğinde indirgeme liçinin suni numune üzerinde Fe etkisini büyük ölçüde ortadan kaldırdığı görülmektedir. 800 mg/l 5 farklı NTE içeren Georgia suni kil örneğine 0,5 M AS liçi uygulanmış ortalama %85 verimle NTE'ler kazanılmıştır. Aynı ortama 8000mg/l FeCl₃ ilavesi yapıldığında 0,5M AS liçi sonrası verim değerleri ortalama %40'a inmektedir. Bu durumun üstesinden gelmek üzere indirgeme liçleri denemesine geçilmiş, indirgeyici reaktifler olarak Na- dithionite ve NaS 0,5M AS liçi öncesi numuneye uygulanmıştır. İndirgeme liçleri kapalı bir ortamda (erlenmayer flask içerisinde, karıştırılarak) ph 5'de E_h-pH ölçümleri sürekli kontrol edilerek ve ortama CO₂ gazı verilerek 1 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Sonrasında numuneye 0,5M AS eklenerek 1 saat iyon değişim liçi uygulanmıştır. İndirgeme liçi ve sonrasında uygulanan AS liçi sonrası NTE kazanım verim değerleri her bir NTE örneği için %70-88 verim değerinde elde edilmiştir. Ayrıca geleneksel çözücülerle kazanılması zor olan ve verim değeri %42'de kalan Ce'un indirgeme liçi sonrası %70 verimle kazanılabilirliği kanıtlanmıştır.

BÖLÜM DÖRT

SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Doktora tez çalışmasında Zonguldak Kozlu maden ocağından alınan taşkömürü numunesinden temiz kömür eldesi araştırılmıştır. Tespit edilen en uygun koşullarda, flotasyon ve NaOH/HCl liçlerinin farklı kombinasyonları kömür numunesi üzerinde araştırılmıştır. Kömür flotasyonu sonrası elde edilen artık içerisindeki kilde bulunan nadir toprak elementlerinin iyon değişim liçi ile kazanılmasına yönelik çalışmalar suni kil örnekleri üzerinde denenmiştir. Yapılan deneyler neticesinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Flotasyon deneylerinde 150µ tane boyutu altına yaşı öğütme ile öğütülmüş kömür numunesi kullanılmıştır. Kaba flotasyon testlerinde değişen oranlarda Na_2SiO_3 (1000/3000/5000), Gazyağı (50/300/550) ve Aerofroth 70 (20/50/80) reaktif olarak kullanılmıştır. 1000 g/t Na_2SiO_3 , 300 g/t gazyağı ve 20 g/t Aerofroth 70 kullanılarak yapılan katı oranı belirleme denemelerinde en iyi sonucun %10 katı oranında; %5,63 kül, %43,69 yanabilir verim ve %41,7 ağırlık verimi ile kazanıldığı belirlenmiştir. Köpürtücü ve toplayıcı miktarında ki artış yanabilir verimi arttırmasına rağmen kömür kül değerini de aynı ölçüde yükseltmektedir. Bastırıcı miktarının belirlenmesi amacıyla yapılan flotasyon testleri sonucunda düşük kül ve yüksek yanabilir verim ilişkisi incelendiğinde 300g/t toplayıcı ve 20g/t köpürtücü kullanımında 1000g/t bastırıcı kullanımı en uygun flotasyon şartlarını sağlamaktadır. %10,62 kül içeren üst ısı değeri 7715 kcal/kg olan taşkömürü örneğinden kaba flotasyon testleri sonrası elde edilen kömür konsantresi %5,63 kül içermekte, üst ısı değeri 8130 kcal/kg'a yükselmektedir.

- Besleme malı, flotasyon konsantresi ve atığına uygulanan XRD çalışmaları sonucunda besleme malı içerisinde bulunan pirotit, dolomit, kalsit ve kuvars minerallerinin flotasyon konsantresi içerisindeki miktarları azalırken artık içerisindeki miktarlarının arttığı gözlenmektedir.

- Flotasyon deneyleri sonrası elde edilen konsantreye 40-60-80 °C sıcaklıklarda atmosferik basınç altında 1-2,5 ve 4M NaOH ilavesi ile yapılan kostik liç deneylerinde 4M NaOH kullanımında %5,14 kül içeren flotasyon konsantresi 40 °C’de %4,23 değerinde kalırken 80 °C sıcaklıkta %3,53 değerine düşmektedir. Kostik liç deney sonuçları incelendiğinde, molaritedeki artışın %kül değerinin düşmesinde etkin parametre olduğu belirlenmiştir. Molaritedeki artış kül değerinde düşürücü rol oynamasına karşın sıcaklığın yükselmesi ile % kül değeri belirgin bir şekilde düşüş göstermektedir. Deneysel çalışmalar sonucunda katı oranı değişiminin kül değerini düşürme açısından bir etkisi görülmezken molarite ve sıcaklığın artması ile %kül değeri düşmektedir. Liç testlerinde tane boyutunun önemini incelemek için yapılan deneylerde 45-75 ve 150 mikron tane boyutlarında en uygun sonuç 45 mikron tane boyutunda elde edilmiştir. Tane boyutu incelidikçe artan yüzey alanı ve serbestleşen mineral madde miktarı nedeniyle kömür içerisindeki kül yapıcı mineraller solüsyon içerisinde çözülme ve % kül oranı düşmektedir. Doktora çalışmasındaki temel amaç düşük küllü temiz kömür eldesi olduğundan uygun değer olarak, 80 °C sıcaklıkta ve atmosferik basınç altında 3 saat 4M NaOH liçi kabul edilmiştir.

- Flotasyon testleri sonucu elde edilen yaklaşık %5 küllü temiz kömür konsantresine belirlenen uygun koşullarda toplu numune eldesi için seri kostik liç deneyleri uygulanmış ve % kül değeri ortalama %4 olarak belirlenmiştir. Kostik liç sonucu elde edilen temiz kömür konsantresine en yüksek- en düşük molarite ve sıcaklıkta asit liçi denemeleri yapılmış ve %kül değerinde kayda değer bir düşüş tespit edilmemiştir. Bu durumun sebebi, mineral maddenin kömür matriksleri arasında kalması olarak yorumlanmıştır. Kostik liç sonucu elde edilen temiz kömür konsantresine uygulanan 6M asit liçinde %kül değerinde maximum düşüş 80 °C sıcaklıkta gerçekleşmiş ve %4 kül içeren konsantreden %3,49 küllü konsanrte elde edilmiştir.

- Flotasyon konsantresine uygulanan sırasıyla kostik liç ve asit liçi sonrası %kül değerinde %2’lik düşüş elde edilmiştir. Buradan yola çıkarak, kömür besleme malına flotasyon yapmaksızın direk liç denemeleri yapılmış ve sonuçlar incelendiğinde, %10,8

besleme kül değeriyle kostik liçe tabi tutulan kömür örneğinden %7,04 küllü temiz kömür konsantresi elde edilmiş ve bu konsantreye uygulanan asit liçi sonrası kül değeri %5,94 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçtan da anlaşılacağı üzere yapılan seri liç deneylerinde %kül değeri flotasyon konsantresi değerlerine düşmektedir. Süper temiz kömür eldesi amacıyla yapılan doktora tezi deneylerinde flotasyon işlemi liç testleri öncesinde kömür içindeki istenmeyen mineral maddeyi uzaklaştırmak için zorunlu hale gelmektedir.

- Kaba flotasyon sonrasında konsantreye uygulanan kostik liç ve devamında asit liçi yöntemleri ile temiz kömür % kül değeri 3,50 değerinde kaldığından, liç işlemlerine önce asit liçi sonrasında kostik liç deneyleri uygulamasına geçilmesi planlanmıştır. Deney sonuçları incelendiğinde flotasyon konsantresine 80 °C sıcaklık ve 2M HCl değerleri sabit tutularak uygulanan liç işlemlerinde sürenin etkisi araştırıldığında, 1-3 saat asit liçi sonucu %kül değerinin değişmediği (%3,65), 5 saat sonunda ise bu değer %3,53 olarak elde edilmiştir. Temiz kömür % kül değerindeki azalma miktarı ve işlem başarı yüzdesi dikkate alındığında 1 saat liç süresi, 2M HCl ve 80 °C uygun değer kabul edilmiş ve kostik liç denemeleri öncesinde uygulanmıştır. Kostik liç deneylerine geçmeden önce belirlenen uygun değerlerde flotasyon konsantresine asit liçi yapılmış ve elde edilen konsantreye 3 saat 1-2,5 ve 4M NaOH konsantrasyonlarında ve 40-60-80 °C sıcaklıklarda atmosferik basınç altında kostik liç uygulanmıştır. Sıcaklığın artması ile % kül değerinin azaldığı da açıkça görülmüştür. 80 °C sıcaklıkta molaritenin artması ile %kül değeri %3,5'dan %2,7'ye düşürülmüştür.

- Atmosferik liç testleri sonrası kül değerini istenilen seviyeye(<%2) indirebilmek için uygulanan otoklav liçi testlerinde, 180 °C sıcaklık değerinde ve 1M NaOH kullanımında kül değeri %1,04'e düşmekte kül atma başarıları ise %72'ye çıkmaktadır. Buna paralel olarak 130 °C sıcaklıkta 4M NaOH kullanımında kül değeri %1,29'a düşmekte kül atma başarıları ise %65 olmaktadır. Uygulanan iki deneyin sonuçları benzerlik göstermesine karşın, tez kapsamında birincil amaç maksimum kül atma başarıları ile minimum kül değeri içeren temiz kömür konsantre eldesidir. Aynı zamanda düşük NaOH kullanımının hem ekonomik hem çevresel yönden avantaj olduğu göz önüne alındığında

otoklav liçinde uygun parametreler 180°C sıcaklık değerinde 1M NaOH kullanımıdır. Flotasyon ile %5 kül değerinde üretilen konsantreye HCl liçi uygulaması sonucu %3,6 kül değerinde temiz kömür konsantresi elde edilmiş ve bu konsantre otoklavda uygulanan kostik liç sonucunda %1,04 kül değerinde nihai temiz kömür konsantresi üretilmiştir.

- Bu çalışmada saf kömürün ekonomik şekilde kazanılması için flotasyon ve atmosferik liç işlemlerine ek olarak otoklav liçi testleri yapılmış ve bu zenginleştirme metotlarının kombinasyonu ile %10,62 kül içeren taş kömüründen %1,04 küllü, %0,37 kükürt içeren üst ısı değeri kuru bazda 8390 kcal/kg olan süper temiz kömür konsantresi %38,26 ağırlık verimi ile elde edilmiştir. Elde edilen nihai ürün, kömür-su ve kömür-sıvı yakıt karışımları şeklinde büyük içten patlamalı motorlarda (Gemi motorları, lokomotifler, elektrik jeneratörleri. vb.) yakıt olarak kullanabilecek özelliktedir.

- Nihai temiz kömür konsantresi kimyasal bileşimi NORM ve ARGETEST laboratuvarlarında XRF yöntemi ile analiz edilmiştir. Analiz sonuçlarına dayanarak, besleme malında bulunan SiO₂ miktarı %56'dan son üründe %38'e düşürülmüştür. Ayrıca, besleme malında %8,5 olan % CaO nihai üründe %2,7'ye düşmektedir. Bu sonuçlara ek olarak, kömür bünyesindeki Fe₂O₃ oranı %8,5 iken temiz kömür konsantresinde bu oran %4 olarak belirlenmiştir. (Ek.2-3)

Dünya'da ve özellikle Ortadoğu'da yaşanması ön görülen petrol krizine hazırlıklı olmak için, petrole alternatif bir yakıtın bulunması gelecek için önem taşımaktadır. Uzun yıllardır devam eden kömürden sıvı yakıt üretimi çalışmalarında, kömür-su ve kömür/sıvı yakıt karışımları, içten yanmalı motor ve elektrik santrallerinde denenmiş ve olumlu sonuçlara ulaşılmıştır. Kömür-su ve Diesel-kömür karışımları büyük içten patlamalı motorlarda (Gemi motorları, lokomotifler, elektrik jeneratörleri. vb.) yakıt olarak kullanabilecek özelliktedir. Tez sonuçları incelendiğinde elde edilen süper temiz kömür konsantresi (<%2 kül) kullanılarak oluşturulacak ve akaryakıt olarak kullanılacak kömür-su karışımları, düşük SO₂ ve NO_x özelliklerinden dolayı yüksek yanma verimi ve düşük kül deşarjı sağlayacaktır. Bu nedenle, Türkiye'de petrol ve doğal gaz kaynaklarının sınırlı

olması göz önüne alındığında kömür-su karışımları Türkiye'nin en yaygın kullandığı enerji kaynağı olan kömür ile ekonomik ve çevre dostu bir geçişe yardımcı olabilir. Çok düşük küllü ve kükürtlü kömür ile çalıştırılan motorların ömürlerinin daha uzun olacağı ve daha verimli çalışabilecekleri açıktır.

- Flotasyon testleri sonrası elde edilen kömür atığına uygulanabilecek iyon değişimi liç testlerinde ise çoğunlukla kömür kili içerisinde en fazla bulunan nadir toprak elementlerinin iyon değişim liçi ile kazanılabilirliği suni kil numuneleri üzerinde kanıtlanmıştır. İyon değişim liçlerinde dört farklı kil örneği üzerinde çalışılmış ve farklı çözücüler kullanılarak %80'e ulaşan verimlerde nadir toprak elementleri kazanılmıştır.

- Dört farklı kil örneği üzerinde farklı pH'larda, sıcaklıklarda ve temas sürelerinde yapılan suni iyon değişim kili hazırlama işlemlerinde NTE+Y içerikleri üzerinde sıcaklık etkisi görülmemektedir. Yapısal kökenli olan yüzey yükü yoğunluğu sıcaklığa göre değişmemektedir bu da adsorpsiyonun neden sıcaklıktan bağımsız olduğunu da açıklayan bir bulgu olmaktadır. Kaolonit için optimum çalışma parametreleri pH10, 24 saat temas süresi ve 25 °C olarak belirlenmiştir. Montmorillonit numunesinden hazırlanan suni iyon adsorpsiyon killerinin NTE+Y içeriği incelendiğinde, NTE+Y türlerinin montmorillonit üzerindeki adsorpsiyon başarısı pH 11'de 24 saatlik bir temas süresinde ve 25 °C sıcaklıkta maksimuma ulaşmaktadır. İllit örneği kullanılarak yapılan testler sonucunda pH10, 25 °C sıcaklıkta ve 24 saat temas süresinde iyon değişim liçi için besleme numunesi olacak suni numune hazırlanmasında optimum değerler elde edilmiştir. Georgia kaolin kilinde ise optimum şartların pH 10,5'de 24 saat temas süresinde ve 25 °C sıcaklık olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

- Geleneksel çözücülerden $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kullanılarak uygulanan iyon değişim liç testlerinin dört farklı kil numunesi üzerindeki sonuçlarını incelendiğinde, beklenildiği gibi çözücü konsantrasyonu arttıkça NTE kazanım verimi de artmaktadır fakat verim değerleri NTE türlerinde farklılık göstermektedir. Kaolin numunelerinde bulunan NTE'nin çoğu %75-91 verim aralığında liç testlerine cevap vermektedir. Ancak, Geleneksel NH_4

ile uygulanan iyon değişim liçinden etkilenmemektedir. Bunun nedeni ise Ce'un Ce(IV)(OH)_4 olarak absorplanması olarak açıklanmaktadır. İllit numunesi ile yapılan liç testleri sonucunda ise elde edilen verim değerleri La, Y, Ce ve Nd için %20-30 aralığında iken Dy için bu değer yaklaşık %50 olarak elde edilmiştir. İllit ile yapılan test çalışmaları sonucu elde edilen sonuçların kaoline nazaran düşük olmasının sebebi bazı NTE^{3+} iyonlarının illit yapısındaki katmanlar arasında adsoplanması sonucu NNH^{4+} iyonlarıyla kazanılmasının zorlaşmasından kaynaklanmaktadır. Montmorilonit numunesi ile yapılan deneyler sonucunda verim değerleri Kaoline nazaran düşük sayılmaktadır. Verim değerleri %50-65 arasında kalmakta bu durum NTE^{3+} iyonlarının ara katmanlarda kalmasından kaynaklanmaktadır. 2:1 katman yapılı minerallerde bazı NTE^{3+} iyonlarının montmorilonitteki katmanlar arasında adsorbe olması sonucu NNH^{4+} iyonları ile kazanılmasını zorlaştırmaktadır.

- Suni iyon adsorpsiyon killeri üzerinde çözücü olarak DAH kullanılarak elde edilen iyon değişim liç sonuçları değerlendirildiğinde, DAH konsantrasyonu arttıkça verim değerleri Georgia kaolonitte %50-70, montmorilonitte ise %25-30 aralığında kalmaktadır. Artan DAH konsantrasyonuna bağlı olarak verim değerleri illit için %30'dan %50'ye, kaolonit için %60'dan %80'e yükselmektedir. DAH ile elde edilen verim değerleri AS kullanılarak uygulanan liç testlerinin sonuçlarına yakın olmasına rağmen DAH konsantrasyonu 0,05M iken AS da bu değer 0,5-1M aralığındadır. Böylece daha düşük konsantrasyonlarda aynı verim değerlerine ulaşmak mümkün olmaktadır. İllit numunesi için verim değerinde 0,1M DAH kullanımında keskin bir artış göstermektedir. Buradan da DAH'ın AS'a nazaran daha etkili bir çözücü olduğu görölmektedir.

- Kaolonit killlerinden La ve Nd'un kazanılmasında AMP oldukça etkin bir çözücüdür. Y ve Dy için de aynı derecede yüksek verimler (~%90) elde edilmektedir ancak Ce için aynı durum söz konusu olmamaktadır. Diğer genellikle üç değerlikli katyonlarla fiziksel olarak adsorbe olan La gurubu elementlerin aksine Ce^{3+} iyonları kolaylıkla atmosferik oksijenle (O_2) okside olmakta ve Ce^{4+} 'e dönüşmektedir. CeO_2 cerianit olarak bulunmakta ve bu durum liç işleminin zorlaştırmaktadır.

- Dört farklı suni kil numunesi üzerinde HTAC kullanılarak elde edilen liç testlerinin sonuçlarında, Kaolin kilinde NTE (La,Y,Nd,Dy) verim değerleri %80-90 arasında değişmektedir. Georgia Kaloninde verim değerleri %50-70 bandında kalırken montmorillonitte yaklaşık %30 verim değerleri elde edilmiştir. İllit numunesinde 0,05M konsantrasyonda verim değerleri %18-28 aralığında kalmaktadır. AS ve AMP kullanılarak yapılan liç testlerinin sonuçlarında da verim değerleri montmorillonit ve illit için düşüktür. Ancak bu çözücülerin konsantrasyonları HTAC konsantrasyonundan yaklaşık on kat daha yüksek olmaktadır.

- Genel bir değerlendirme yapılacak olursa, amonyum sülfat tüm kil numunelerinde en iyi sonucu veren çözücü olmaktadır. Ancak, AMP yaklaşık verim değerleri ile alternatif çözücü olarak iyon değişim liçlerinde kullanılabilir.

- Suni kil numunelerinde demirin iyon değişim liç testleri üzerindeki etkisi Georgia kili kullanılarak araştırılmış, solüsyon içerisine lantanit serisine ek olarak Fe^{3+} iyonları eklenerek iyon değişim liç testleri uygulanmıştır. İyon değişim liç testleri 0,5M AS kullanılarak bu amaç için hazırlanan iyon adsorpsiyon kil numunelerine uygulanmış ve demir içeriğinin iyon değişim liçini önemli ölçüde engellediği kanıtlanmıştır. Örneğin demir varlığında Nd için verim değeri %90'dan %10'a keskin bir şekilde düşüş göstermektedir. Demir varlığında iyon değişim liç veriminin gözle görülür bir biçimde düşmesi NTE iyonlarının demir oksit, hidroksit ve/veya oksihidroksit yapısında ortaya çıkması olarak açıklanmaktadır. Bu durum sadece NTE çözeltisinin su içerisinde eritilmesi ile giderilebilir. Bir başka çözüm ise asit kullanımı olmaktadır. Buna alternatif ise indireme reaktiflerinin kullanılması ile daha yüksek pH'larda demir oksitin çözünmesidir. E_h -pH diagramına göre pH 7'ye kadar demir oksitin çözünmesi mümkün olmaktadır.

- 800 mg/l 5 farklı NTE içeren Georgia suni kil örneğine 0,5 M AS liçi uygulanmış ortalama %85 verimle NTE'ler kazanılmıştır. Aynı ortama 8000mg/l $FeCl_3$ ilavesi yapıldığında 0,5M AS liçi sonrası verim değerleri ortalama %40'a inmektedir. İyon

değişim liçi uygulanmadan önce Fe içeriğinin etkisini azaltmak amacıyla indirgeyici liç işlemi uygulanmış, indirgeyici reaktifler olarak Na- dithionite ve NaS 0,5M AS liçi öncesi numuneye uygulanmıştır. 1saat indirgeme liçi sonrasında numuneye 0,5M AS eklenerek 1 saat iyon değişim liçi uygulanmıştır. İndirgeme liçinin suni numune üzerinde Fe etkisini büyük ölçüde ortadan kaldırdığı görülmektedir. 8000 mg/l Fe içeriğinde AS liçi sonrası verim değerleri %40 iken indirgeyici liç sonrası uygulanan iyon değişim liçi ile verim değerleri %89'a ulaşmaktadır.

Günümüzde kömür ve kömür yan ürünleri nadir toprak elementlerinin üretimi için önemli bir kaynak olarak kabul edilmektedir. Uçucu kül ve kömürün yanı sıra, tortul (sedimenter) fosfat yatakları da önemli miktarda NTE içermektedir. Özellikle, fosforlardaki ağır nadir toprak elementlerinin konsantrasyonu birincil NTE kaynağı olarak kabul edilmektedir. Tez çalışmasının ikinci bölümünde ele alınan kömür artıklarında bulunan kil minerallerindeki nadir toprak elementlerinden, Lantanit serisindeki 15 nadir toprak elementi içerisindeki ağır nadir toprak elementleri daha hafif olanlardan fazla talep görmekte böylece değerleri önemli ölçüde artmaktadır. Düşük cevher derecelerine rağmen, düşük madencilik ve zenginleştirme maliyetleri bu yatakları ekonomik olarak cazip kılmaktadır. Lantanitler kil yüzeylerinde fiziksel olarak adsorbe edildiklerinden, monazit ve ksenotimler gibi nadir toprak mineralleri (NTM) için gerekli olan pahalı pirometalurjik işlemler kullanılmadan kolayca kazanılabilmektedir. Tez çalışmasında kil yüzeyine adsorbe edilmiş NTE türlerinde ara yüzey kimyası kullanarak basit asit liçinden ziyade koloidal fazda bulunan nadir toprak elementlerinin kazanılma olasılığının araştırılmıştır. Yapılan çalışmanın başarısı yalnızca asit tüketimini ortadan kaldırarak işleme maliyetini düşürmekle kalmayıp aynı zamanda düşük pH liçine eşlik eden çevresel etkileri de en aza indirmektedir.

KAYNAKLAR

- Ahmed, M. (1991). *Kömürden mineral maddenin kimyasal yöntemlerle giderilmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Akdemir, Ü. ve Sönmez, İ. (2000). *Taşkömürü flotasyonunda fiziksel faktörlerin etkilerinin incelenmesi*. Cumhuriyet Üniversitesi Araştırma Fonu, No: M-139, Sivas.
- Arenas-Lago, D., Vega, F. A., Silva, L. F. O. ve Andrade, M. L. (2013). Soil interaction and fractionation of added cadmium in some Galician soils. *Microchemical Journal*, 110, 681-690.
- Arnold, B. J. ve Aplan, F. F. (1986). The effect of clay slimes on coal flotation, part I: The nature of the clay. *International Journal of Mineral Processing*, 17(3-4), 225-242.
- Asmatülü, R. (1995). *İstanbul-Yeniköy Bölgesi kömürlerinden semikok elde etme olanaklarının araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul.
- Atak, S. ve Önal, G. (1991). *Kömür Hazırlama ve Tesisleri, Kömür*. İstanbul: Kurtiş Matbaası.
- Ateşok, G. (2004). Kömür hazırlama ve teknolojisi. *YMGV*, 375.
- Ateşok, G., Boylu, F. ve Çelik, M. S. (2001). Carrier flotation for desulfurization and deashing of difficult-to-float coals. *Minerals Engineering*, 14(6), 661-670.
- Bao, Z. ve Zhao, Z. (2008). Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China. *Ore Geology Reviews*, 33(3-4), 519-535.

- Barry, A. (2016). *Wills' mineral processing technology*. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann.
- Bau, M. (1999). Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(1), 67-77.
- Bau, M. ve Koschinsky, A. (2009). Oxidative scavenging of cerium on hydrous Fe oxide: evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between Fe oxides and Mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts. *Geochemical Journal*, 43(1), 37-47.
- Behera, S. K., Chakraborty, S. ve Meikap, B. C. (2017). Chemical demineralization of high ash Indian coal by using alkali and acid solutions. *Fuel*, 196, 102-109.
- Bentli, İ. (2000). *Flotasyon Makine Tasarımı*. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.
- Berkowitz, N., 1985. *The Chemistry of Coal*. United States: Elsevier.
- Bolat, E., Sağlam, S. ve Pişkin, S. (1998). Chemical demineralization of a Turkish high ash bituminous coal. *Fuel Processing Technology*, 57(2), 93-99.
- Borah, D., Baruah, M. K., ve Haque, I. (2001). Oxidation of high sulphur coal. Part 1. Desulphurisation and evidence of the formation of oxidised organic sulphur species. *Fuel*, 80(4), 501-507.
- Borah, D. ve Baruah, M. K. (2000). Electron transfer process. Part 2. Desulphurization of organic sulphur from feed and mercury-treated coals oxidized in air at 50, 100 and 150C. *Fuel*, 79(14), 1785-1796.

- Borah, D., Baruah, M. K. ve Haque, I. (2001). Oxidation of high sulphur coal. Part 2. Desulphurisation of organic sulphur by hydrogen peroxide in presence of metal ions. *Fuel*, 80(10), 1475-1488.
- Boylu, F. ve Atesok, G. (1999). Çevre Dostu Yeni Bir Enerji Hammaddesi: Kömür-Su Karışımları. *Türkiye’de Kömür Politikaları ve Temiz Kömür Sempozyumu, Ankara*, 154-162.
- Brownfield, M. E., Cathcart, J. D., Affolter, R. H., Brownfield, I. K., Rice, C. A. ve O’Connor, J. T. (2005). *Characterization and modes of occurrence of elements in feed coal and coal combustion products from a power plant utilizing low-sulfur coal from the Powder River Basin. Wyoming*, 1-36.
- Burchill, P. ve Welch, L. S. (1989). Variation of nitrogen content and functionality with rank for some UK bituminous coals. *Fuel*, 68(1), 100-104.
- Carpenter, A. M. (1995). *Coal blending for power stations*. London, UK: IEA Coal Research.
- Cebeci, Y. (2002). The investigation of the floatability improvement of Yozgat Ayırdam lignite using various collectors. *Fuel*, 81(3), 281-289.
- Cemaloğlu, M. (1987). *Keleş, Seyitömer, Tunçbilek Linyitle-Rinin anorganik artıklarının giderilmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- Chi, R. ve Tian, J. (2008). *Weathered crust elution-deposited rare earth ores*. Newyork: Nova Science Publishers.

- Cui, L., Guo, Y., Wang, X., Du, Z. ve Cheng, F. (2015). Dissolution kinetics of aluminum and iron from coal mining waste by hydrochloric acid. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23(3), 590-596.
- Cowry, H.H. (1963). *Chemistry of Coal Utilization*. Supplementary Volume. New York: London.
- Crawford, A. (1951). The preparation of ultra-clean coal in Germany. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 3, 204-19.
- da CA Cerqueira, S., Romão, L. P. C., Lucas, S. C. O., Fraga, L. E., Simões, M. L., Hammer, P. ve Mangrich, A. S. (2012). Spectroscopic characterization of the reduction and removal of chromium (VI) by tropical peat and humin. *Fuel*, 91(1), 141-146.
- da Silva, E. F., Almeida, S. F., Nunes, M. L., Luís, A. T., Borg, F., Hedlund, M. ve Teixeira, P. (2009). Heavy metal pollution downstream the abandoned Coval da Mó mine (Portugal) and associated effects on epilithic diatom communities. *Science of the Total Environment*, 407(21), 5620-5636.
- Dai, S. ve Finkelman, R. B. (2018). Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects. *International Journal of Coal Geology*, 186, 155-164.
- Denby, B., Elverson, C. ve Hal, S. (2002). The use of short chain volatile fatty acids in fine coal preparation. *Fuel*, 81(5), 595-603.
- Dudley, B. (2018). BP statistical review of world energy. *BP Statistical Review, London, UK*, accessed Aug, 6, 2018.

Dutta, T., Kim, K. H., Uchimiya, M., Kwon, E. E., Jeon, B. H., Deep, A. ve Yun, S. T. (2016). Global demand for rare earth resources and strategies for green mining. *Environmental Research*, 150, 182-190.

Fernandez, V. (2017). Rare-earth elements market: A historical and financial perspective. *Resources Policy*, 53, 26-45.

Finkelman, R. B. ve Brown Jr, R. D. (1991). Coal as host and as an indicator of mineral resources. *Geology in Coal Resource Utilization*, 471-481.

Flores, R. M. (2014). Chapter 5–Coal composition and reservoir characterization. *Coalbed Methane*, (93-100) Oxford: Elsevier.

Given, P. H. (1984). *Coal Science*, (3), edited by ML Gorbaty, JW Larson ve I. Wende. Orlando: Academic Press.

Grzybek, T., Pietrzak, R. ve Wachowska, H. (2006). The influence of oxidation with air in comparison to oxygen in sodium carbonate solution on the surface composition of coals of different ranks. *Fuel*, 85(7-8), 1016-1023.

Güney, A., Ateşok, G., Önal G. ve Atak, S. (1997). Türkiye linyitlerine uygulanması gereken iyileştirme yöntemleri. *Çayırhan: 4. Kömür Teknolojisi ve Kullanımı Semineri*. 85-106.

Gupta, A. K., Banerjee, P. K. ve Mishra, A. (2009). Influence of chemical parameters on selectivity and recovery of fine coal through flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 92(1-2), 1-6.

- Gupta, A. K., Banerjee, P. K., Mishra, A. ve Satish, P. (2007). Effect of alcohol and polyglycol ether frothers on foam stability, bubble size and coal flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 82(3), 126-137.
- Hacifazlioglu, H. ve Sutcu, H. (2007). Optimization of some parameters in column flotation and a comparison of conventional cell and column cell in terms of flotation performance. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers*, 38(3-4), 287-293.
- Hatcher, P. G. ve Clifford, D. J. (1997). The organic geochemistry of coal: from plant materials to coal. *Organic Geochemistry*, 27(5-6), 251-274.
- Hayatsu, R., Winans, R. E., Scott, R. G., Moore, L. P. ve Studier, M. H. (1978). Trapped organic compounds and aromatic units in coals. *Fuel*, 57(9), 541-548.
- Haykiri-Açma, H., Ersoy-Meriçboyu, A., ve Küçükbayrak, S. (2000). Effect of demineralization on the reactivity of lignites. *Thermochimica Acta*, 362(1-2), 131-135.
- Hessley, R.K., Reasoner, J.W. ve Riley, J.T., (1986). *Coal Science*. (269) New York: John Wiley and Sons.
- Inoue, Y., Kumagai, H., Shimomura, Y., Yokoyama, T. ve Suzuki, T. M. (1996). Ion chromatographic separation of rare-earth elements using a nitrilotriacetate-type chelating resin as the stationary phase. *Analytical Chemistry*, 68(9), 1517-1520.
- Jena, M. S., Biswal, S. K., Das, S. P. ve Reddy, P. S. R. (2008). Comparative study of the performance of conventional and column flotation when treating coking coal fines. *Fuel Processing Technology*, 89(12), 1409-1415.
- Karaca, H. ve Önal, Y. (2003). Demineralisation of lignites by single and successive pretreatment. *Fuel*, 82(12), 1517-1522.

Kargi, F. (1997). Kömürün desülfürizasyonunda biyoteknolojik yöntemler. *Bilim ve Teknik (TUBİTAK)*, 36-39.

Kemal, M. ve Arslan, V. (1999). *Kömür teknolojisi*. İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

Kentucky Geological Survey (b.t.), 12 Şubat, 2019, <http://www.uky.edu/KGS/coal/>, with permission.

Knight, C. H., Cassidy, R. M., Recoskie, B. M. ve Green, L. W. (1984). Dynamic ion exchange chromatography for determination of number of fissions in thorium-uranium dioxide fuels. *Analytical Chemistry*, 56(3), 474-478.

Kronbauer, M. A., Izquierdo, M., Dai, S., Waanders, F. B., Wagner, N. J., Mastalerz, M. ve Silva, L. F. (2013). Geochemistry of ultra-fine and nano-compounds in coal gasification ashes: a synoptic view. *Science of the Total Environment*, 456, 95-103.

Küçükbayrak, S. (1984). *Farklı kükürt giderme yöntemlerinin çeşitli Türk linyitlerine uygulanması*. Doktora Tezi, İTÜ, İstanbul.

Kural, O. (1988). *Kömür: Kimyası ve Teknolojisi*. İstanbul: İTÜ

Kusakabe, K., Orita, M., Kato, K., Morooka, S., Kato, Y. ve Kusunoki, K. (1989). Simultaneous desulphurization and demineralization of coal. *Fuel*, 68(3), 396-399.

Kutun, Ş. ve Akseli, A. (1999). New elution agent, sodium trimetaphosphate, for the separation and determination of rare earths by anion-exchange chromatography. *Journal of Chromatography A*, 847(1-2), 261-269.

- Lai, F., Huang, L., Gao, G., Yang, R. ve Xiao, Y. (2018). Recovery of rare earths from ion-absorbed rare earths ore with MgSO₄-ascorbic acid compound leaching agent. *Journal of Rare Earths*, 36(5), 521-527.
- Larsen, J. W., Pan, C. S. ve Shawver, S. (1989). Effect of demineralization on the macromolecular structure of coals. *Energy & Fuels*, 3(5), 557-561.
- Laskowski, J. (2001). *Coal flotation and fine coal utilization*. United States: Elsevier.
- Laskowski, J.S. (2006). Coal Flotation-The Future. *Proceedings of XXIII International Mineral Processing Congress*. 1101-1110.
- Lin, R., Howard, B. H., Roth, E. A., Bank, T. L., Granite, E. J. ve Soong, Y. (2017). Enrichment of rare earth elements from coal and coal by-products by physical separations. *Fuel*, 200, 506-520.
- Moldoveanu, G. A. ve Papangelakis, V. G. (2013). Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: II Leaching with ammonium sulfate. *Hydrometallurgy*, 131, 158-166.
- Mott, R. A. (1949). The origin and composition of coals. *Fuel*, 22(1), 20-26.
- Mukherjee, S. (2003). Demineralization and desulfurization of high-sulfur Assam coal with alkali treatment. *Energy & Fuels*, 17(3), 559-564.
- Mukherjee, S. ve Borthakur, P. C. (2001). Chemical demineralization/desulphurization of high sulphur coal using sodium hydroxide and acid solutions. *Fuel*, 80(14), 2037-2040.

- Nesterenko, P. N. ve Jones, P. (1998). Isocratic separation of lanthanides and yttrium by high-performance chelation ion chromatography on iminodiacetic acid bonded to silica. *Journal of Chromatography A*, 804(1-2), 223-231.
- Oats, W. J., Ozdemir, O. ve Nguyen, A. V. (2010). Effect of mechanical and chemical clay removals by hydrocyclone and dispersants on coal flotation. *Minerals Engineering*, 23(5), 413-419.
- Oliveira, M. L., Ward, C. R., Sampaio, C. H., Querol, X., Cutruneo, C. M., Taffarel, S. R. ve Silva, L. F. (2013). Partitioning of mineralogical and inorganic geochemical components of coals from Santa Catarina, Brazil, by industrial beneficiation processes. *International Journal of Coal Geology*, 116, 75-92.
- Önal G. ve Ateşok G., (1994). *Cevher Hazırlama El Kitabı*. İstanbul: Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı.
- Opaprakasit, P., Scaroni, A. W. ve Painter, P. C. (2002). Ionomer-like structures and π -cation interactions in Argonne Premium coals. *Energy & Fuels*, 16(3), 543-551.
- Özbayoğlu, G. (1997). Türkiye'deki Kömür Yıkama Tesisleri. *Kömür Teknolojisi ve Kullanımı Semineri IV*. 107-123.
- Özbayoğlu, G. ve Mamurekli, M. (1994). Super-clean coal production from Turkish bituminous coal. *Fuel*, 73(7), 1221-1223.
- Ozdemir, O., Taran, E., Hampton, M. A., Karakashev, S. I. ve Nguyen, A. V. (2009). Surface chemistry aspects of coal flotation in bore water. *International Journal of Mineral Processing*, 92(3-4), 177-183.

- Öztekin, N. ve Erim, F. B. (2000). Separation and direct UV detection of lanthanides complexed with cupferron by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 895(1-2), 263-268.
- Öztekin, N. ve Erim, F. B. (2001). Separation and direct UV detection of lanthanides complexed with pyridine-2-carboxylic acid by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 924(1-2), 541-546.
- Palmer, C. A. ve Lyons, P. C. (1996). Selected elements in major minerals from bituminous coal as determined by INAA: implications for removing environmentally sensitive elements from coal. *International Journal of Coal Geology*, 32(1-4), 151-166.
- Palmer, S. R., Hippo, E. J. ve Dorai, X. A. (1994). Chemical coal cleaning using selective oxidation. *Fuel*, 73(2), 161-169.
- Papangelakis, V. G. ve Moldoveanu, G. (2014). Recovery of rare earth elements from clay minerals. *Proceedings of the First Rare Earth Resources Conference, Milos*, 191-202.
- Raut, N. M., Jaison, P. G. ve Aggarwal, S. K. (2004). Separation and determination of lanthanides, thorium and uranium using a dual gradient in reversed-phase liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1052(1-2), 131-136.
- Reggel, L., Raymond, R. ve Blaustein, B. D. (1976). *U.S. Patent No. 3,993,455*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Renganathan, K. (1987). *Beneficiation of bituminous coals using solvent treatment at mild conditions*. Yüksek Lisans Tezi, West Virginia University, Morgantown.

- Renganathan, K. ve Zondlo, J.V., (1993). Non-Destructive Extraction Mechanism of Bituminous Coals Using N-Methyl-2-Pyrrolidone., *Fuel Science and Technology International*, 11 (5-6), 677-695.
- Retcofsky, H. L. (1982). Magnetic resonance studies of coal. *Coal Science* (43-82). New York: Academic Press.
- Ribeiro, J., DaBoit, K., Flores, D., Kronbauer, M. A. ve Silva, L. F. (2013). Extensive FE-SEM/EDS, HR-TEM/EDS and ToF-SIMS studies of micron-to nanoparticles in anthracite fly ash. *Science of the Total Environment*, 452, 98-107.
- Rozelle, P. L., Khadilkar, A. B., Pulati, N., Soundarrajan, N., Klima, M. S., Mosser, M. M. ve Pisupati, S. V. (2016). A study on removal of rare earth elements from US coal byproducts by ion exchange. *Metallurgical and Materials Transactions E*, 3(1), 6-17.
- Rubiera, F., Arenillas, A., Pevida, C., Garcia, R., Pis, J. J., Steel, K. M. ve Patrick, J. W. (2002). Coal structure and reactivity changes induced by chemical demineralisation. *Fuel Processing Technology*, 79(3), 273-279.
- Sahinoglu, E. (2018). Cleaning of high pyritic sulfur fine coal via flotation. *Advanced Powder Technology*, 29(7), 1703-1712.
- Santoyo, E. ve Verma, S. P. (2003). Determination of lanthanides in synthetic standards by reversed-phase high-performance liquid chromatography with the aid of a weighted least-squares regression model: Estimation of method sensitivities and detection limits. *Journal of Chromatography A*, 997(1-2), 171-182.
- Schubert, U., Hüsing, N. ve Lorenz, A. (1995). Hybrid inorganic-organic materials by sol-gel processing of organofunctional metal alkoxides. *Chemistry of Materials*, 7(11), 2010-2027.

- Schweinfurth, S. P. (2003). *Coal--a Complex Natural Resource: An Overview of Factors Affecting Coal Quality and Use in the United States* (Vol. 1143). Washington: US Department of the Interior.
- Silva, L. F. O., Moreno, T. ve Querol, X. (2009). An introductory TEM study of Fe-nanominerals within coal fly ash. *Science of the Total Environment*, 407(17), 4972-4974.
- Silva, L. F. O., Oliveira, M. L. S., Da Boit, K. M. ve Finkelman, R. B. (2009). Characterization of Santa Catarina (Brazil) coal with respect to human health and environmental concerns. *Environmental Geochemistry and Health*, 31(4), 475-485.
- Silva, L. F. O., Sampaio, C. H., Guedes, A., De Vallejuelo, S. F. O. ve Madariaga, J. M. (2012). Multianalytical approaches to the characterisation of minerals associated with coals and the diagnosis of their potential risk by using combined instrumental microspectroscopic techniques and thermodynamic speciation. *Fuel*, 94, 52-63.
- Silva, L. F., Izquierdo, M., Querol, X., Finkelman, R. B., Oliveira, M. L., Wollenschlager, M. ve Macias, F. (2011). Leaching of potential hazardous elements of coal cleaning rejects. *Environmental Monitoring and Assessment*, 175(1-4), 109-126.
- Silva, L. F., Oliveira, M. L., Philippi, V., Serra, C., Dai, S., Xue, W. ve Hower, J. C. (2012). Geochemistry of carbon nanotube assemblages in coal fire soot, Ruth Mullins fire, Perry County, Kentucky. *International Journal of Coal Geology*, 94, 206-213.
- Sönmez, İ., Akdemir, Ü. ve Şahbudak, K. (2005). Increasing selectivity in coal flotation by controlling impeller speed and collector concentration. *Energy Sources*, 27(4), 381-386.

Speight, J. G. (2005). *Handbook of Coal Analysis*. New Jersey: John Wil and Sons.

Speight, J. G. (2012). *The chemistry and technology of coal*. United States: CRC press.

Stambaugh, E. P. (1978). *U.S. Patent No. 4,121,910*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Steel, K. M. ve Patrick, J. W. (2001). The production of ultra clean coal by chemical demineralisation. *Fuel*, 80(14), 2019-2023.

Stonestreet, P. ve Franzidis, J. P. (1988). Reverse flotation of coal—A novel way for the beneficiation of coal fines. *Minerals Engineering*, 1(4), 343-349.

Sungur, Ş. K. ve Akseli, A. (2000). Separation and determination of rare earth elements by Dowex 2-X8 resin using sodium trimetaphosphate as elution agent. *Journal of Chromatography A*, 874(2), 311-317.

Takanohashi, T., Xiao, F., Yoshida, T. ve Saito, I. (2003). Difference in extraction yields between CS₂/NMP and NMP for Upper Freeport coal. *Energy & Fuels*, 17(1), 255-256.

Tefek, M. (1984). İnce kömür flotasyonunda parçacıkların davranışları. *Zonguldak: Türkiye 4. Kömür Kongresi*, 261-267.

Teichmüller, M. ve Teichmüller, R. (1967). Diagenesis of coal (coalification). *Developments in Sedimentology* (8) (391-415). United States: Elsevier.

TTK Genel Müdürlüğü. (2018). Taşkömürü Sektör Raporu.

Ümit, İ. (1997). *Çanakkale-Çan linyitlerindeki kükürtün flotasyon yöntemi ile uzaklaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

- Vamvuka, D. ve Agridiotis, V. (2001). The effect of chemical reagents on lignite flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 61(3), 209-224.
- Van Bergen, P. F., Goni, M., Collinson, M. E., Barrie, P. J., Damsté, J. S., & De Leeuw, J. W. (1994). Chemical and microscopic characterization of outer seed coats of fossil and extant water plants. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(18), 3823-3844.
- Van Krevelen, D.W. (1961). *Coal*. (86-88). Amsterdam: Elsevier.
- Voßenkaul, D., Stoltz, N. B., Meyer, F. M. ve Friedrich, B. (2015). Extraction of rare earth elements from non-Chinese ion adsorption clays. *Proceedings of European Metallurgical Conference (EMC)* 703-715.
- Wang, M. J., Fu, C. H., Chang, L. P. ve Xie, K. C. (2012). Effect of fractional step acid treatment process on the structure and pyrolysis characteristics of Ximeng brown coal. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 40(8), 906-911.
- Wang, Z. Y., Ohtsuka, Y. ve Tomita, A. (1986). Removal of mineral matter from coal by alkali treatment. *Fuel Processing Technology*, 13(3), 279-289.
- Waugh, A. B. ve Bowling, K. M. (1984). Removal of mineral matter from bituminous coals by aqueous chemical leaching. *Fuel Processing Technology*, 9(3), 217-233.
- Waugh, A. B., ve Bowling, K. G. (1987). Demineralization of coal. *Worldwide Patent WO*, 87, 05621.
- Whitehurst, D.D., Mitchell, T.O. Farcasiu, F. ve Lin, N.H. (1980). *Coal Liquefaction* (6). New York: Academic Press.

Xiu-Xiang, T., Yi-Jun, C., Jing, L., Kai-yi, S., Jin-yan, L. ve Fan, M. (2009). Studies on characteristics and flotation of a hard-to-float high-ash fine coal. *Procedia Earth and Planetary Science*, 1(1), 799-806.

Yang, R. T. (1979). *U.S. Patent No. 4,134,737*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Yaşar, Ö., Uslu, T. ve Şahinoğlu, E. (2018). Fine coal recovery from washery tailings in Turkey by oil agglomeration. *Powder Technology*, 327, 29-42.

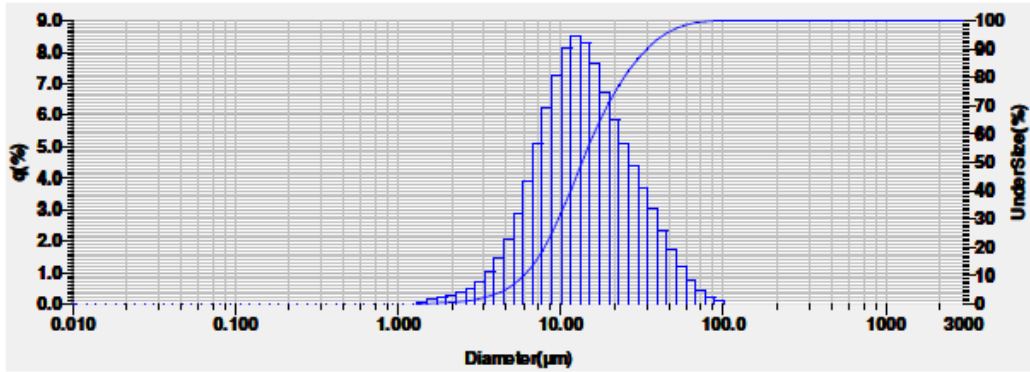
EKLER

EK-1: -45 μ Öğütme Sonrası Tane Boyut Dağılımı

2017.07.27 12:10:48

HORIBA Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950

Sample Name	: Hard Coal -20	Median Size	: 13.54634(μ m)
ID#	: 201707271209892	Mean Size	: 17.32756(μ m)
Data Name	: 201707261922892	Std.Dev.	: 12.7562(μ m)
Transmittance(R)	: 97.3(%)	Geo.Mean Size	: 13.7993(μ m)
Transmittance(B)	: 97.4(%)	Geo.Std.Dev.	: 1.9697(μ m)
Circulation Speed	: 5	Mode Size	: 12.3924(μ m)
Agitation Speed	: 5	Span	: 2.0666
Ultra Sonic	: 00:30 (2)	Diameter on Cumulative %	: (1)5.000 (%) - 4.5784(μ m)
Form of Distribution	: Manual		: (2)10.00 (%) - 5.9480(μ m)
Distribution Base	: Volume		: (3)20.00 (%) - 7.9400(μ m)
Refractive Index (R)	: Hard Coal[Hard Coal(1.800 - 0.0000),Water(1.333)]		: (4)30.00 (%) - 9.7207(μ m)
Refractive Index (B)	: Hard Coal[Hard Coal(1.800 - 0.0000),Water(1.333)]		: (5)40.00 (%) - 11.5368(μ m)
Material	: Hard Coal		: (6)60.00 (%) - 16.0321(μ m)
Source	: Öznuur		: (7)70.00 (%) - 19.4079(μ m)
Lot Number	:		: (8)80.00 (%) - 24.6294(μ m)
Test or Assay. Number	: 1		: (9)90.00 (%) - 33.9436(μ m)
			: (10)95.00 (%) - 43.3712(μ m)



No.	Diameter(μ m)	q(%)	UnderSize(%)	No.	Diameter(μ m)	q(%)	UnderSize(%)	No.	Diameter(μ m)	q(%)	UnderSize(%)	No.	Diameter(μ m)	q(%)	UnderSize(%)
1	0.011	0.000	0.000	25	0.296	0.000	0.000	49	7.637	5.060	18.576	73	200.000	0.000	100.000
2	0.013	0.000	0.000	26	0.339	0.000	0.000	50	8.816	6.209	24.785	74	229.075	0.000	100.000
3	0.015	0.000	0.000	27	0.389	0.000	0.000	51	10.097	7.242	32.027	75	262.576	0.000	100.000
4	0.017	0.000	0.000	28	0.445	0.000	0.000	52	11.565	8.119	40.147	76	300.518	0.000	100.000
5	0.020	0.000	0.000	29	0.510	0.000	0.000	53	13.246	8.487	48.634	77	344.206	0.000	100.000
6	0.022	0.000	0.000	30	0.584	0.000	0.000	54	15.172	8.274	56.908	78	394.244	0.000	100.000
7	0.026	0.000	0.000	31	0.669	0.000	0.000	55	17.377	7.609	64.517	79	451.556	0.000	100.000
8	0.029	0.000	0.000	32	0.766	0.000	0.000	56	19.904	6.734	71.251	80	517.200	0.000	100.000
9	0.034	0.000	0.000	33	0.877	0.000	0.000	57	22.797	5.858	77.110	81	592.387	0.000	100.000
10	0.039	0.000	0.000	34	1.005	0.000	0.000	58	26.111	5.074	82.184	82	678.504	0.000	100.000
11	0.044	0.000	0.000	35	1.151	0.000	0.000	59	29.907	4.368	86.552	83	777.141	0.000	100.000
12	0.051	0.000	0.000	36	1.318	0.000	0.000	60	34.255	3.696	90.248	84	890.116	0.000	100.000
13	0.058	0.000	0.000	37	1.510	0.034	0.034	61	39.234	3.021	93.269	85	1019.515	0.000	100.000
14	0.067	0.000	0.000	38	1.729	0.138	0.172	62	44.938	2.344	95.613	86	1167.725	0.000	100.000
15	0.076	0.000	0.000	39	1.981	0.190	0.361	63	51.471	1.709	97.322	87	1337.481	0.000	100.000
16	0.087	0.000	0.000	40	2.269	0.259	0.621	64	58.953	1.162	98.483	88	1531.914	0.000	100.000
17	0.100	0.000	0.000	41	2.599	0.357	0.977	65	67.523	0.733	99.216	89	1754.513	0.000	100.000
18	0.115	0.000	0.000	42	2.976	0.498	1.475	66	77.339	0.433	99.648	90	2009.687	0.000	100.000
19	0.131	0.000	0.000	43	3.409	0.705	2.180	67	88.583	0.235	99.883	91	2301.841	0.000	100.000
20	0.150	0.000	0.000	44	3.905	1.010	3.190	68	101.460	0.117	100.000	92	2636.467	0.000	100.000
21	0.172	0.000	0.000	45	4.472	1.451	4.642	69	116.210	0.000	100.000	93	3000.000	0.000	100.000
22	0.197	0.000	0.000	46	5.122	2.070	6.712	70	133.103	0.000	100.000				
23	0.226	0.000	0.000	47	5.867	2.893	9.604	71	152.453	0.000	100.000				
24	0.259	0.000	0.000	48	6.720	3.912	13.516	72	174.516	0.000	100.000				

EK-2: Nihai Kömür Konsantresi Major Elementler Analizi



NORMLAB
LABORATUVAR VE ANALİZ HİZ. TİC.LTD.ŞTİ.

ANALİZ RAPORU (Analysis Report)



TS EN ISO/IEC 17025
AB-0110-T

AB-0110-T

2019 / 0611

05 - 19



Müşterinin adı / adresi Customer name / address	DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ MADEN MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ Sayın: ÖZNER ÖNEL		
Lab.Numune No / Rapor No Lab.Order No / Report No	2019 / 0611	Numunenin Kabul Tarihi The Date Of Receipt Of Test Item	26.04.2019
Numunenin Gözle Şekli Delivered By	Elden	Deneyin Yapıldığı Tarih Date Of Test	26.04.2019 - 13.05.2019
Numunenin Gözle Miktarı Amount	119 gram	Raporun Sayfa Sayısı: Number Of Pages Of The Report	3 / 3
Açıklamalar Remarks	"1-2-3-4-5-6-7 NO'LU NUMUNE KARIŞIM" İşareti ile gelen kömür numunesinin analiz raporudur.		

ANALİZ SONUÇLARI RESULTS OF ANALYSIS

KÜLDE MAJÖR ELEMENTLER MAJOR ELEMENTS IN COAL ASH (%):			ASTM D 4326 (XRF METOT)		
ELEMENT DEĞER ELEMENT VALUE		DEDEKSİYON LİMİTİ DETECTION LIMIT ALT (LOWER)	ELEMENT DEĞER ELEMENT VALUE		DEDEKSİYON LİMİTİ DETECTION LIMIT ALT (LOWER)
CaO	2,74	(0,05 %)	Na ₂ O	8,26	(0,05 %)
MgO	1,55	(0,05 %)	TiO ₂	11,31	(0,05 %)
Al ₂ O ₃	18,34	(0,05 %)	MnO	< 0,05	(0,05 %)
SiO ₂	38,45	(0,05 %)	Fe ₂ O ₃	4,23	(0,05 %)
P ₂ O ₅	0,64	(0,05 %)	SO ₃	7,90	(0,05 %)
K ₂ O	2,32	(0,05 %)	LOI	1,43	(0,05 %)



Tarih
Date
13.05.2019

Deney Sorumlusu
Person In Charge Of Test
Gizem AYDIN
Kimyager

Şirket Müdürü
Acting Manager
Aydın KÖSE
Kimya Mühendisi

FR/510/0101 YT: 01.06.2006 RT/NO: 13.02.2017 / 11

Serhat Mahallesi 1459 Cadde No: 33, 06374 Yenimahalle / ANKARA
Tel: (0312) 394 46 04 - 05 Fax: (0312) 394 46 06 Ulus V.D. 632 033 2192 www.normlab.com - info@normlab.com

EK-3: Nihai Kömür Konsantresi Elementel Analiz Sonuçları



ARGETEST
Cevher Zenginleştirme, Ar-Ge ve Analiz Hizmetleri
Mineral Processing, R&D And Analysis Services



TÜRKAK
TMMOB
TSE EN ISO/IEC 17025
AB-0742-T
A-19/9405
05-2019

Analiz Sonuçları / Results of Analysis

Lab. Numune No/Rapor No
Lab. Order No/Report No
Deneyin Yapıldığı Tarih
Date of Test
Paket Adı
Package Code
Açıklamalar
Remark

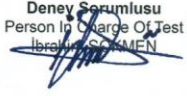
A-19/9405
03/05/2019 - 13/05/2019
AT 9/ G-AR 15 - S (47 Element)
1-2-3-4-5-6-7 NOLU KÖMÜR KÜLÜ

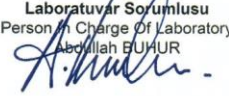


Parametreler Parameters	Analiz Sonuçları Result of analysis	Birim Unit	Deney Metodu Analysis Method
Li	277.4	PPM	İİM
Be	<0.500	PPM	İİM
Na	6.08	%	İİM
Mg	0.89	%	İİM
Al	9.79	%	İİM
P	0.27	%	İİM
K	1.97	%	İİM
Ca	2.03	%	İİM
Sc	171.6	PPM	İİM
Ti	6.80	%	İİM
V	2317	PPM	İİM
Cr	1366	PPM	İİM
Mn	115.4	PPM	İİM
Fe	2.94	%	İİM
Co	754.7	PPM	İİM
Ni	1137	PPM	İİM
Cu	898.1	PPM	İİM
Zn	686.1	PPM	İİM
Ga	116.5	PPM	İİM
As	31.25	PPM	İİM
Se	<1.000	PPM	İİM
Rb	128.5	PPM	İİM
Ag	78.27	PPM	İİM
Ba	6950	PPM	İİM
Bi	<5.000	PPM	İİM
Cd	<0.500	PPM	İİM
La	281.0	PPM	İİM
Mo	58.79	PPM	İİM
Pb	588.3	PPM	İİM
Sb	141.4	PPM	İİM
Sn	<5.000	PPM	İİM
Sr	2474	PPM	İİM
Th	21.17	PPM	İİM
Tl	<5.000	PPM	İİM
W	<5.000	PPM	İİM



Tarih
Date
13/05/2019

Deney Sorumlusu
Person In Charge Of Test


Laboratuvar Sorumlusu
Person In Charge Of Laboratory







İ.O.S.B. Ağaç İşleri Sanayi Sitesi 1354. cad. 1358. sok. no : 43 Yenimahalle - Ankara / TURKEY
Tel: (+90 312) 395 77 95 Fax: (+90 312) 395 77 96 www.argetest.com - info@argetest.com

FRM.042/04.05.2016-05

Sayfa : 2 / 3

TÜRKAK

Tek
TS EN ISO 17025
AB-0742-T

A-19/9405

05-2019

ARGETEST

Cevher Zenginleştirme, Ar-Ge ve Analiz Hizmetleri
Mineral Processing, R&D And Analysis Services

Analiz Sonuçları / Results of Analysis

Lab. Numune No/Rapor No A-19/9405
Lab. Order No/Report No
Deneyin Yapıldığı Tarih 03/05/2019 - 13/05/2019
Date of Test
Paket Adı AT 9/ G-AR 15 - S (47 Element)
Package Code
Açıklamalar 1-2-3-4-5-6-7 NOLU KÖMÜR KÜLÜ
Remark

Parametreler Parameters	Analiz Sonuçları Result of analysis	Birim Unit	Deney Metodu Analysis Method
Zr	2018	PPM	iİM
Ce	475.0	PPM	iİM
Nb	408.0	PPM	iİM
In	5045	PPM	iİM
Te	<1.000	PPM	iİM
Cs	<5.000	PPM	iİM
Hf	50.82	PPM	iİM
Ta	<1.000	PPM	iİM
Tb	<1.000	PPM	iİM
Yb	43.26	PPM	iİM
Lu	6.76	PPM	iİM
U	<1.000	PPM	iİM

Tarih
Date
13/05/2019

Deney Sorumlusu
Person In Charge Of Test
İbrahim SOĞMEN

Laboratuvar Sorumlusu
Person in Charge Of Laboratory
Abdullah BUHUR

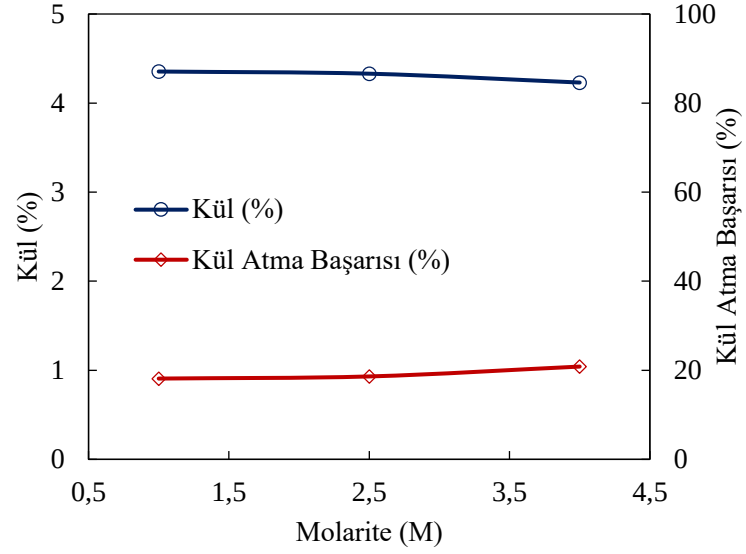
FQC TÜRKAK FQC TÜRKAK FQC TÜRKAK

@I.O.S.B. Ağaç İşleri Sanayi Sitesi 1354. cad. 1358. sok. no : 43 Yenimahalle - Ankara / TURKEY@
Tel: (+90 312) 395 77 95 Fax: (+90 312) 395 77 96 www.argetest.com - info@argetest.com

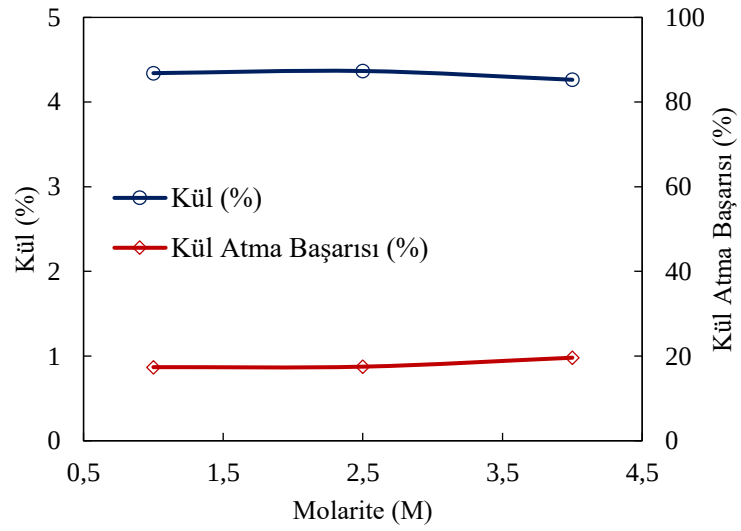
FRM.042/04.05.2016-05

Sayfa : 3 / 3

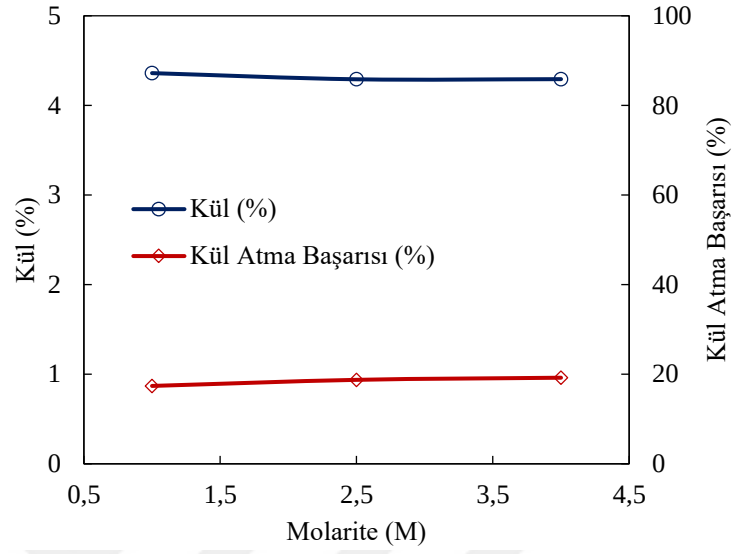
EK-5 Sabit Katı Oranı ve Sıcaklık Değerlerinde Molarite Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi



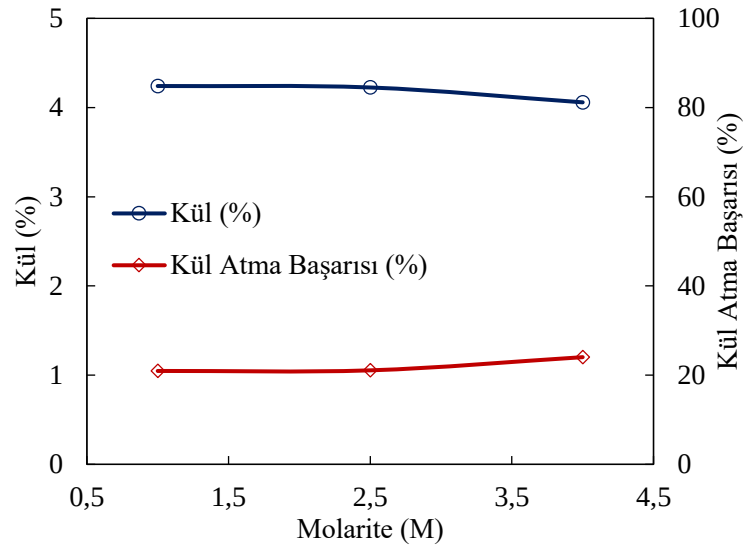
Ek 5A.1 %5 katı oranı 40 °C sıcaklıkta molarite etkisi



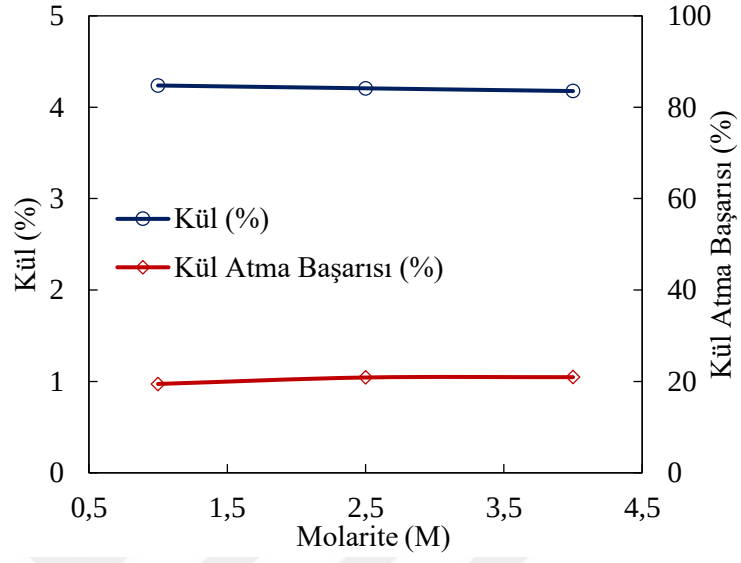
Ek 5A.2 %10 katı oranı 40 °C sıcaklıkta molarite etkisi



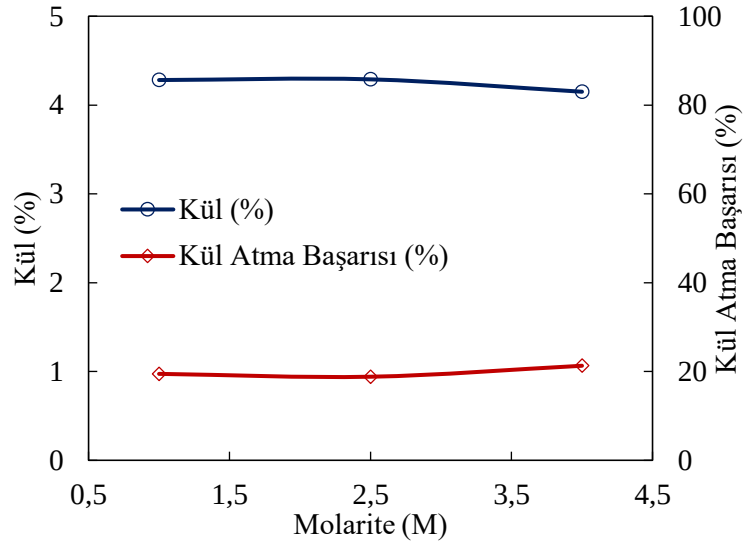
Ek 5A.3 %15 katı oranı 40 °C sıcaklıkta molarite etkisi



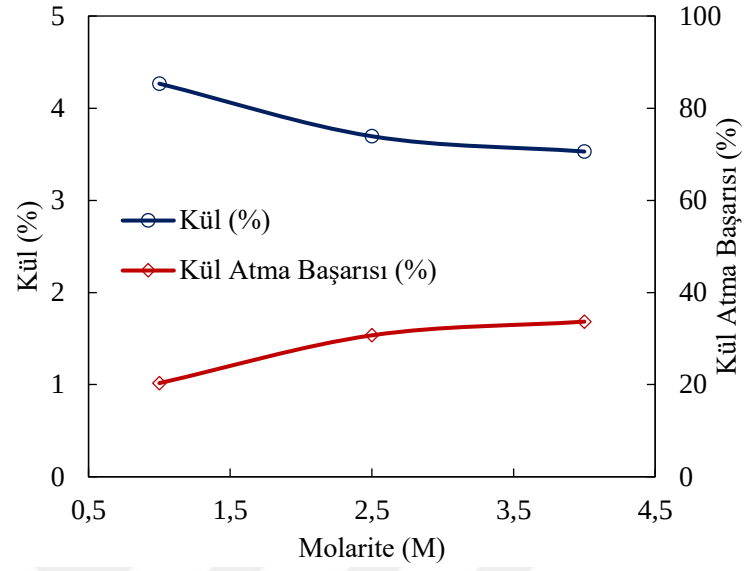
Ek 5A.4 %5 katı oranı 60 °C sıcaklıkta molarite etkisi



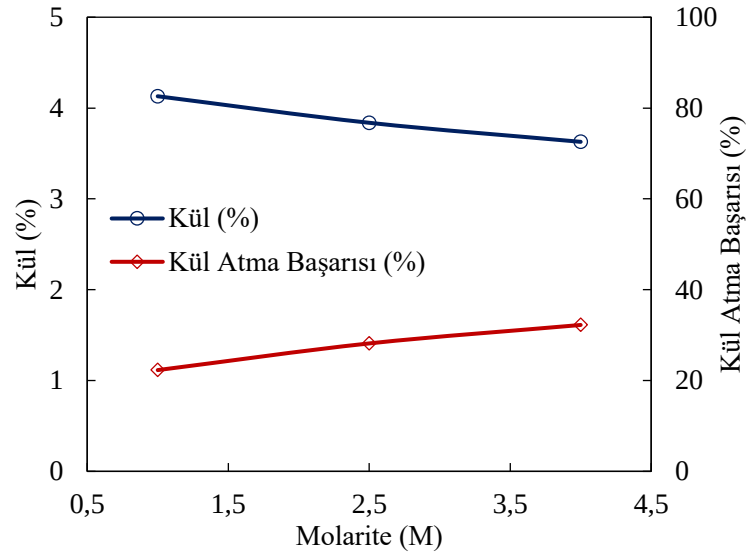
Ek 5A.5 %10 katı oranı 60 °C sıcaklıkta molarite etkisi



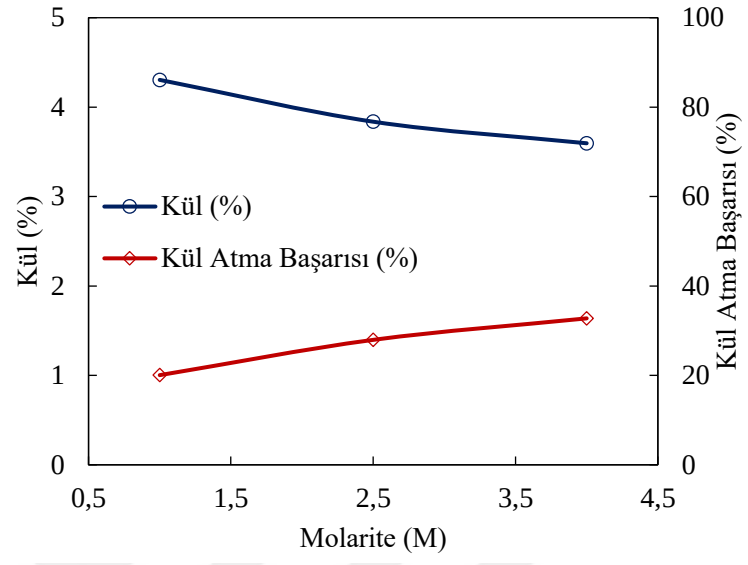
Ek 5A.6 %15 katı oranı 60 °C sıcaklıkta molarite etkisi



Ek 5A.7 %5 katı oranı 80 °C sıcaklıkta molarite etkisi

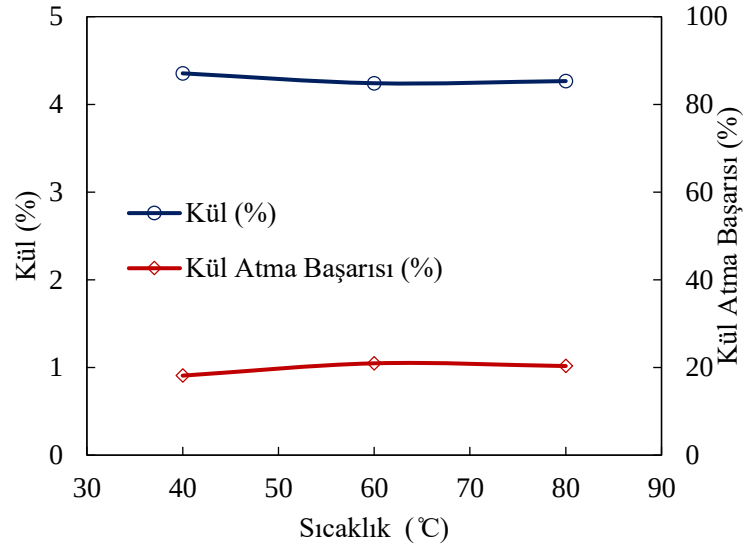


Ek 5A.8 %10 katı oranı 80 °C sıcaklıkta molarite etkisi

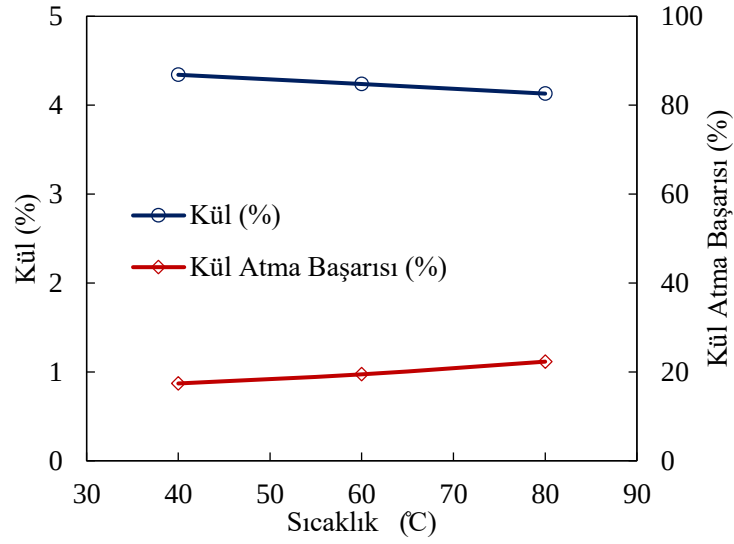


Ek 5A.9 %15 katı oranı 80 °C sıcaklıkta molarite etkisi

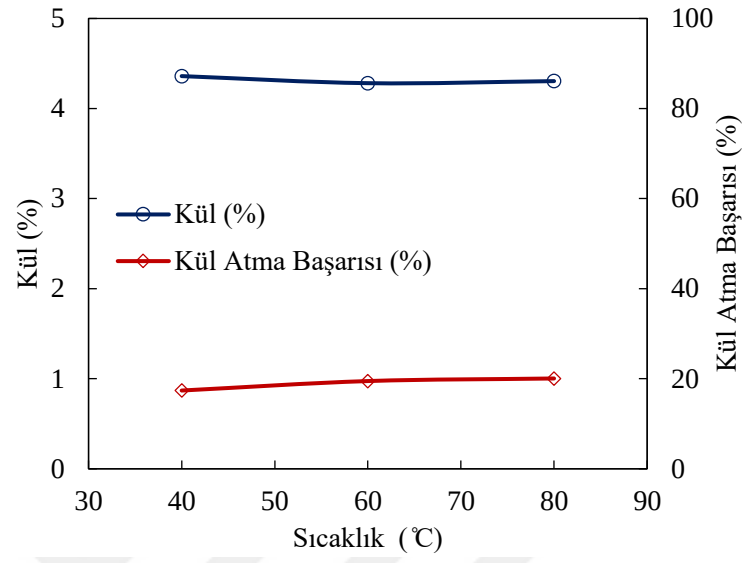
EK-6 Sabit Katı Oranı ve Molarite Değerlerinde Sıcaklık Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi



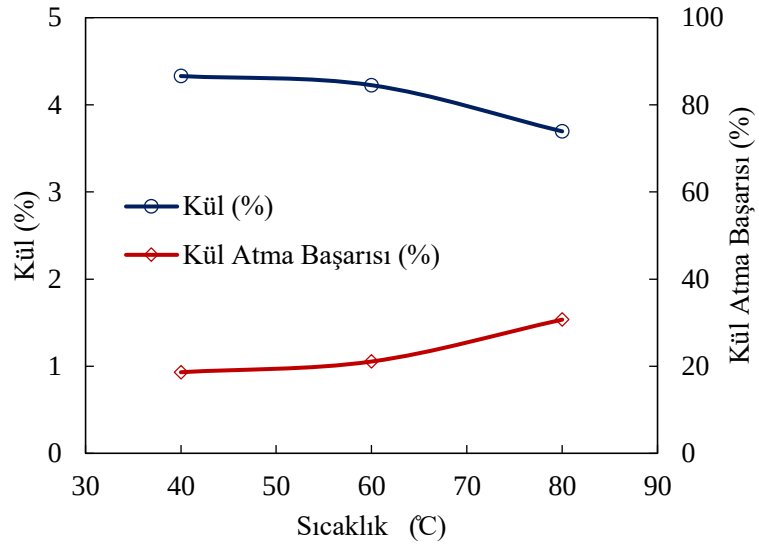
Ek 6A.1 1M NaOH %5 katı oranında sıcaklık etkisi



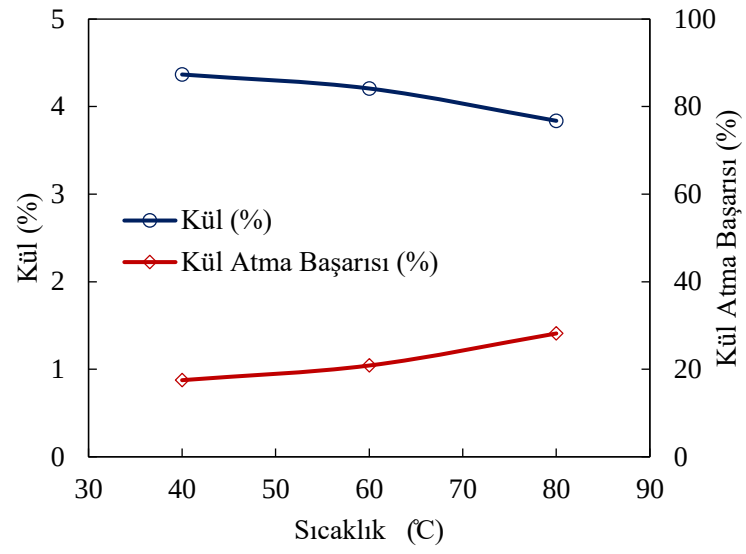
Ek 6A.2 1M NaOH %10 katı oranında sıcaklık etkisi



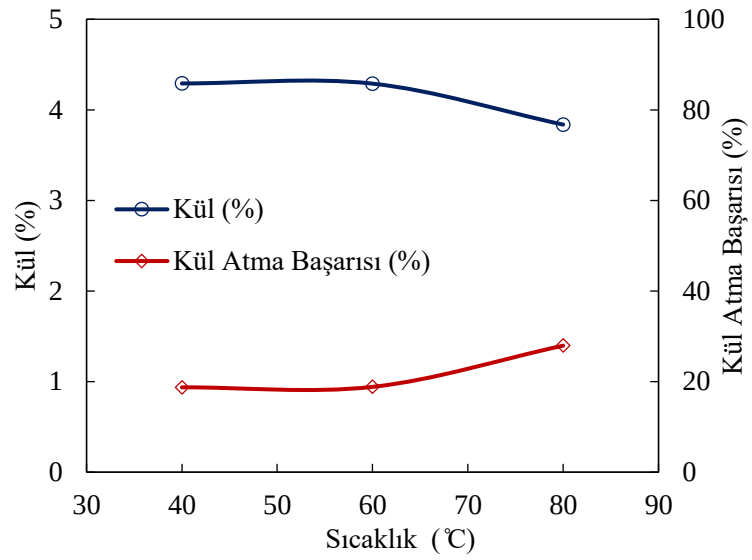
Ek 6A.3 1M NaOH %15 katı oranında sıcaklık etkisi



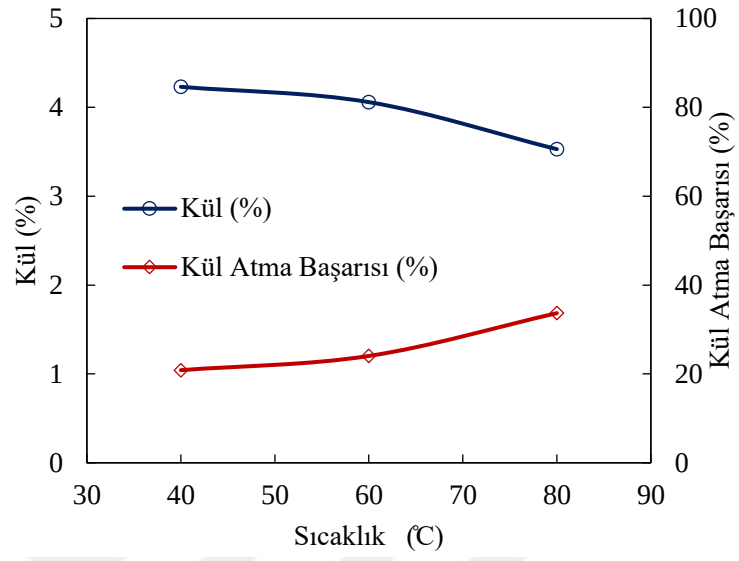
Ek 6A.4 2,5 M NaOH %5 katı oranında sıcaklık etkisi



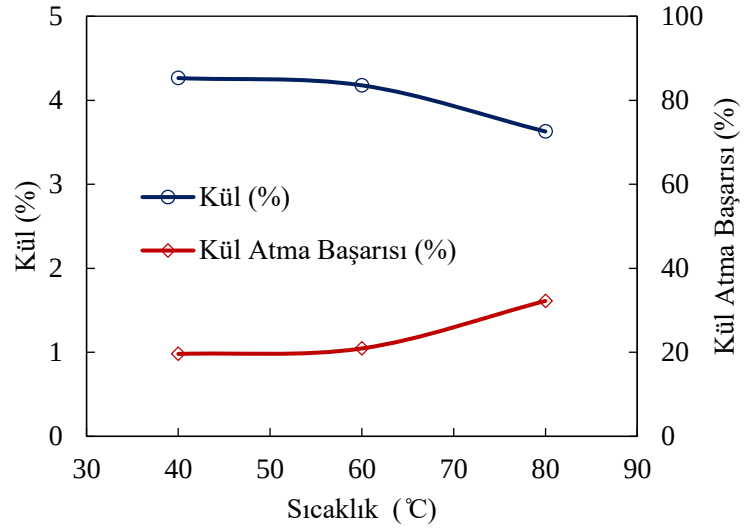
Ek 6A.5 2,5 M NaOH %10 katı oranında sıcaklık etkisi



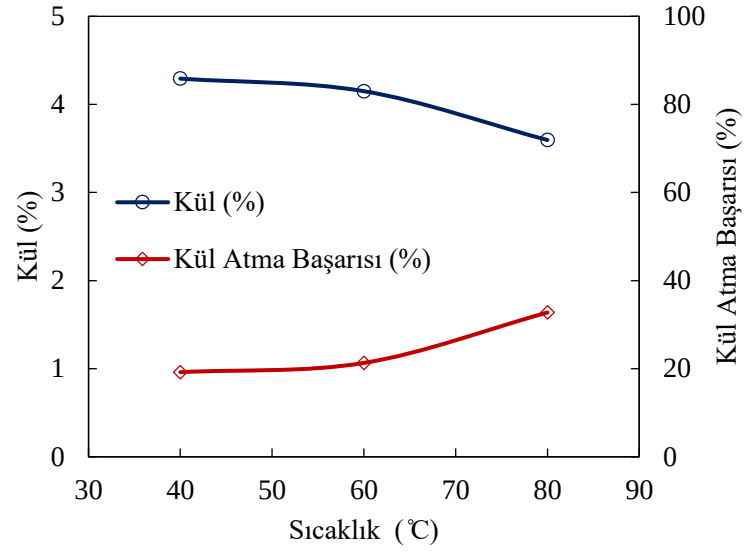
Ek 6A.6 2,5 M NaOH %15 katı oranında sıcaklık etkisi



Ek 6A.7 4 M NaOH %5 katı oranında sıcaklık etkisi

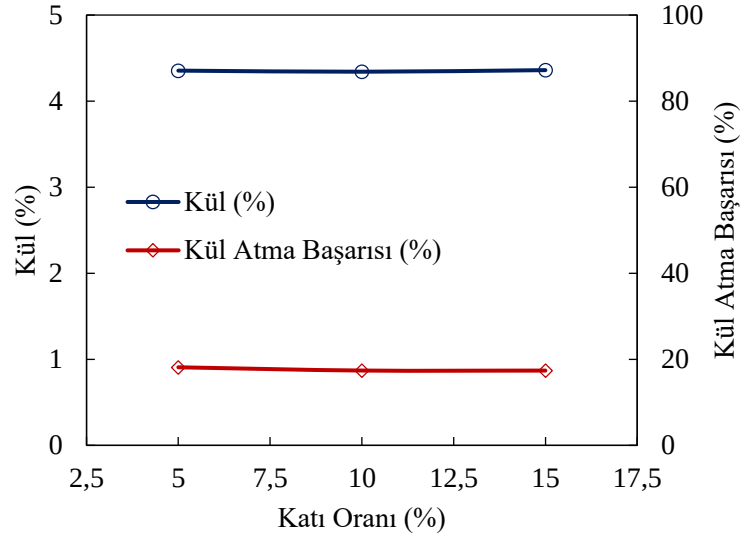


Ek 6A.8 4 M NaOH %10 katı oranında sıcaklık etkisi

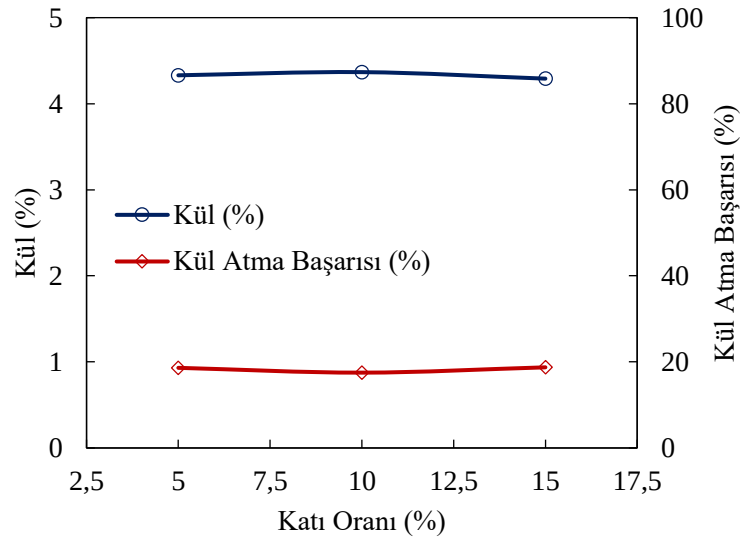


Ek 6A.9 4 M NaOH %15 katı oranında sıcaklık etkisi

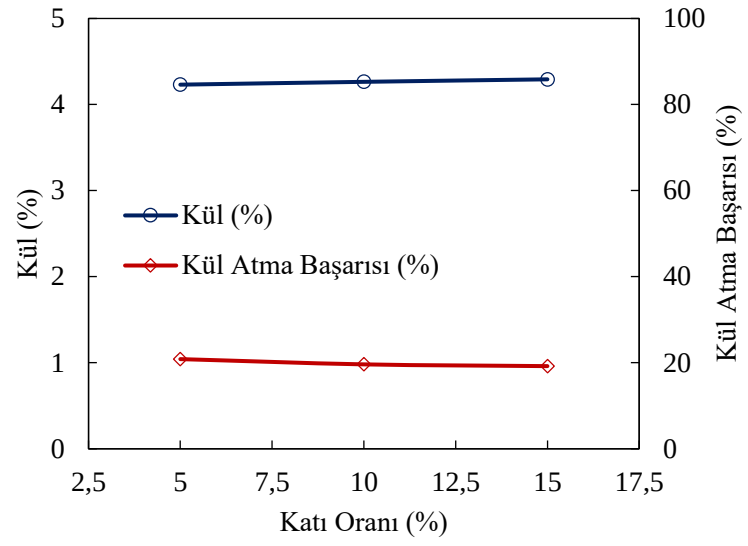
EK-7 Sabit Sıcaklık ve Molarite Değerlerinde Katı Oranı Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi



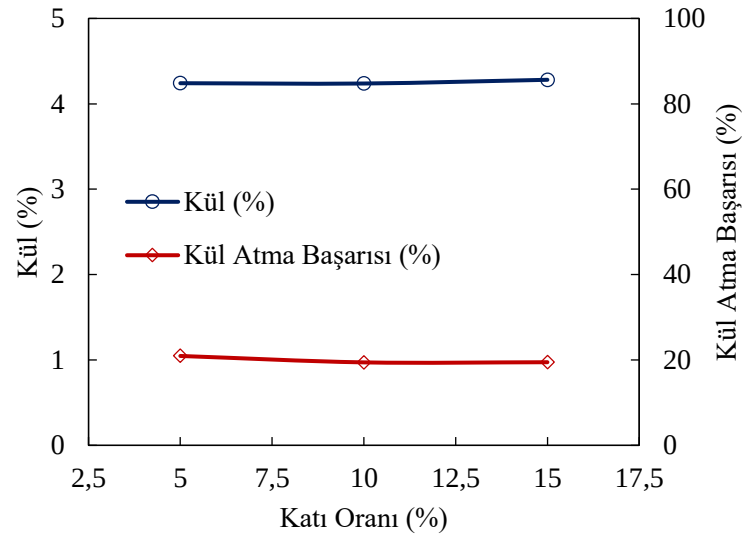
Ek 7A.1 1 M NaOH 40 °C sıcaklıkta katı oranı etkisi



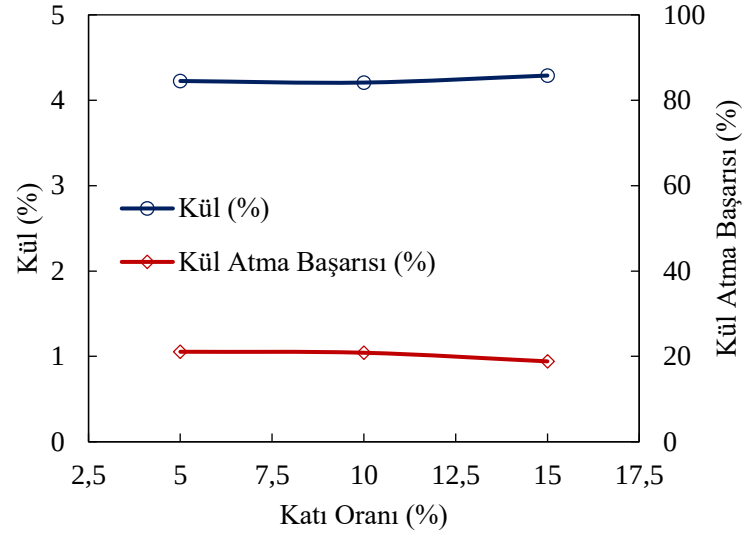
Ek 7A.2 2,5 M NaOH 40 °C sıcaklıkta katı oranı etkisi



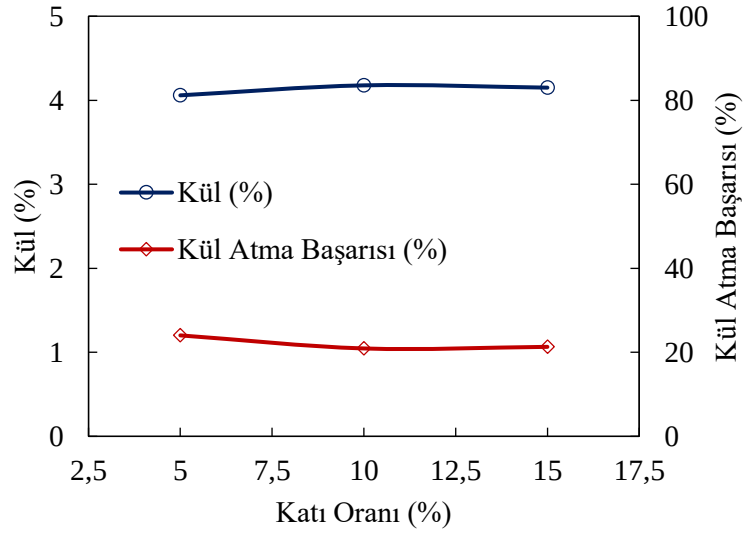
Ek 7A.3 4 M NaOH 40 °C sıcaklıkta katı oranı etkisi



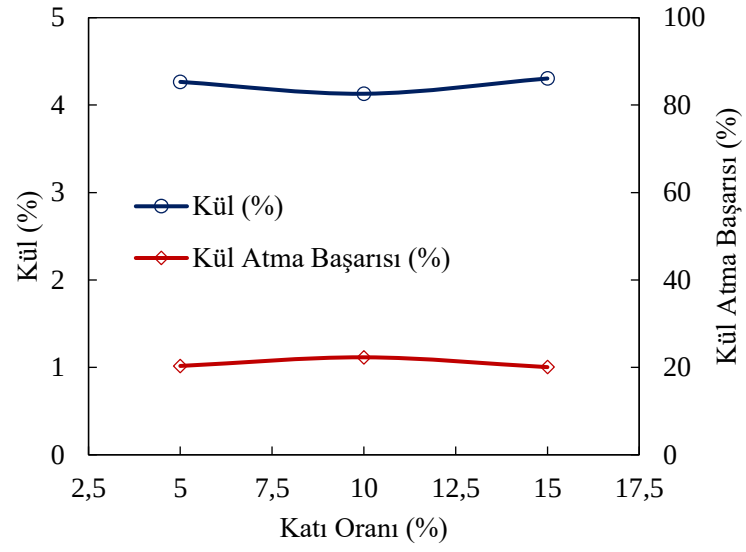
Ek 7A.4 1 M NaOH 60 °C sıcaklıkta katı oranı etkisi



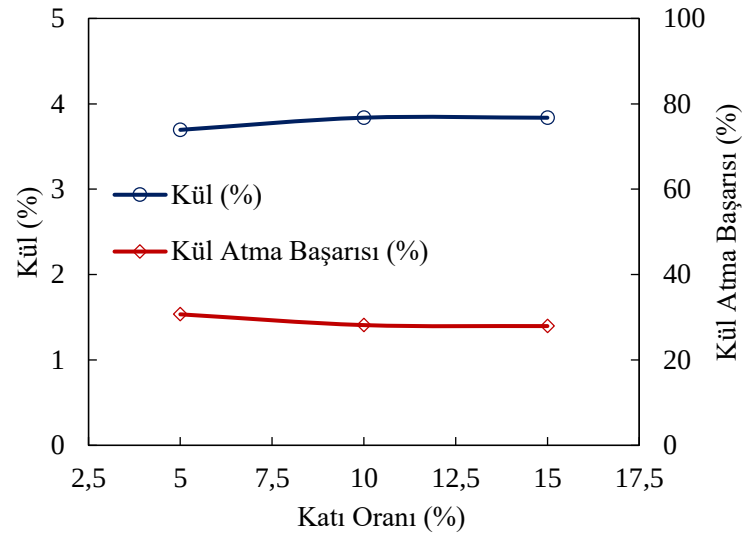
Ek 7A.5 2,5 M NaOH 60 °C sıcaklıkta katı oranı etkisi



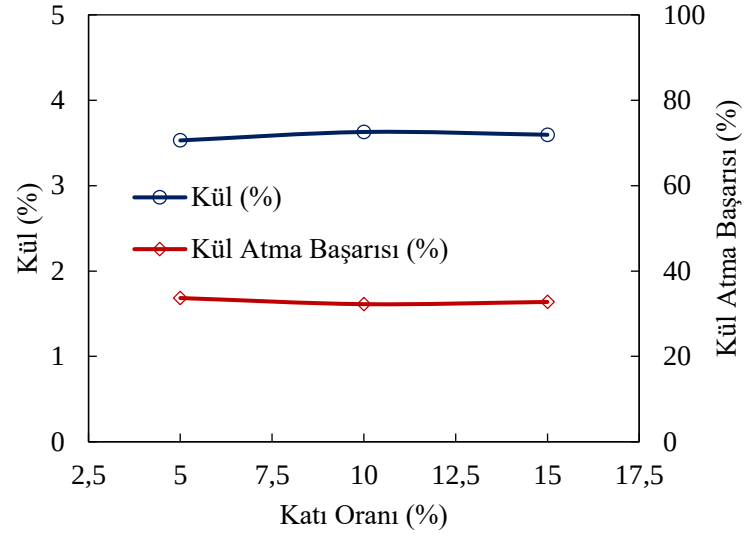
Ek 7A.6 4 M NaOH 60 °C sıcaklıkta katı oranı etkisi



Ek 7A.7 1 M NaOH 80 °C sıcaklıkta katı oranı etkisi

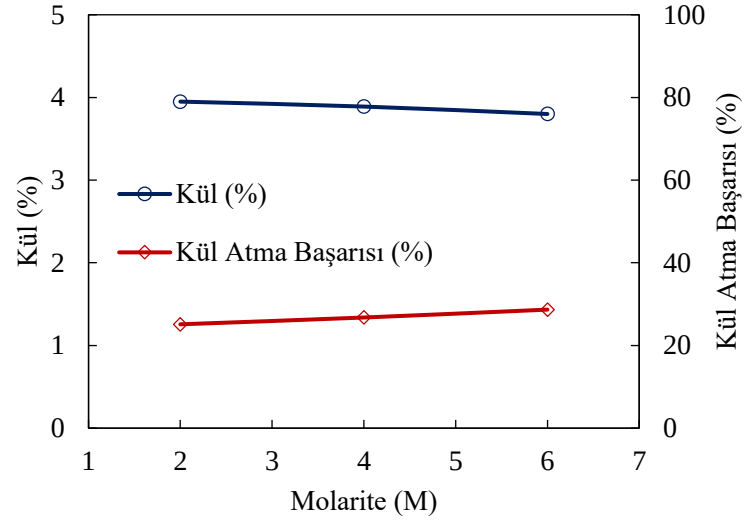


Ek 7A.8 2,5 M NaOH 80 °C sıcaklıkta katı oranı etkisi

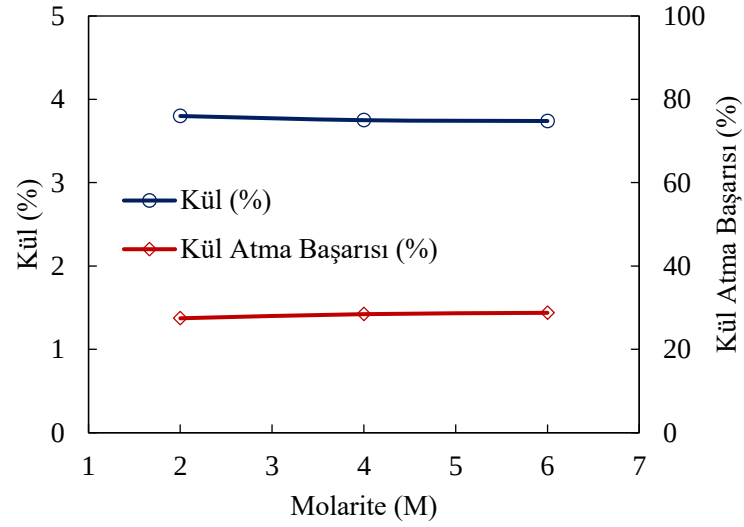


Ek 7A.9 4 M NaOH 80 °C sıcaklıkta katı oranı etkisi

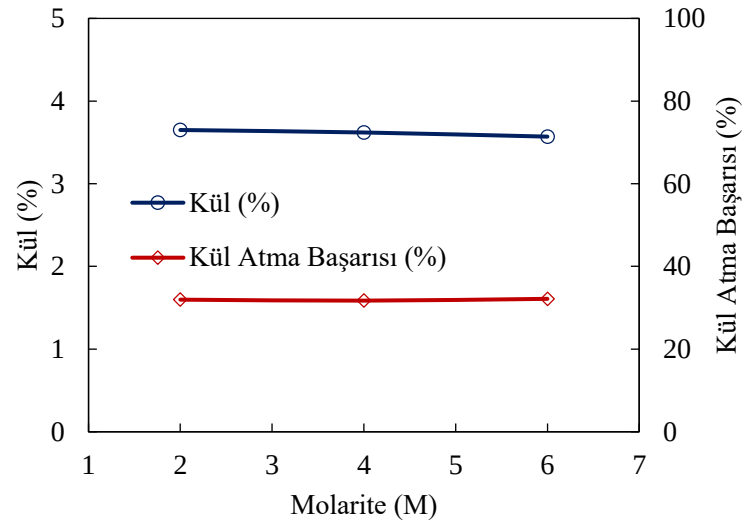
EK-8 Sabit Sıcaklık, Tane Boyutu ve Katı Oranı Değerlerinde HCl Molarite Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi



Ek 8A.1 40 °C sıcaklık ve %5 katı oranında molarite etkisi

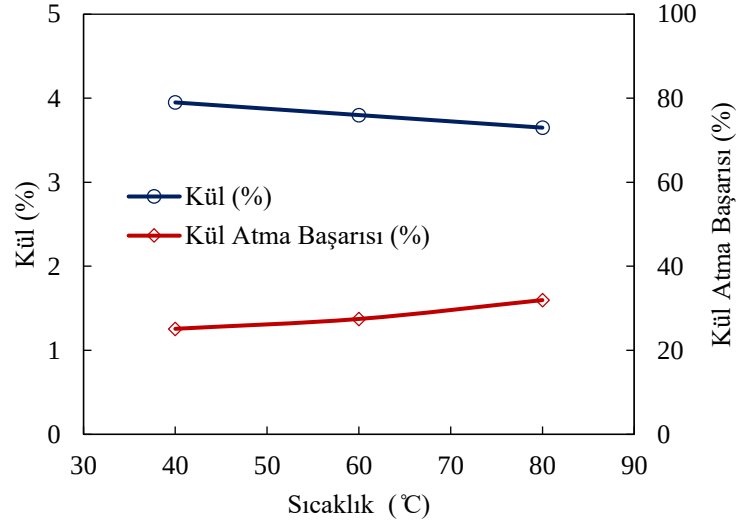


Ek 8A.2 60 °C sıcaklık ve %5 katı oranında molarite etkisi

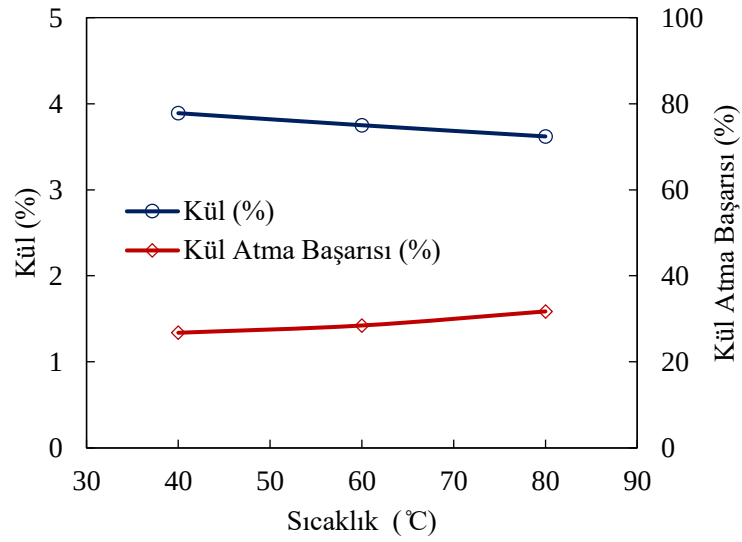


Ek 8A.3 80 °C sıcaklık ve %5 katı oranında molarite etkisi

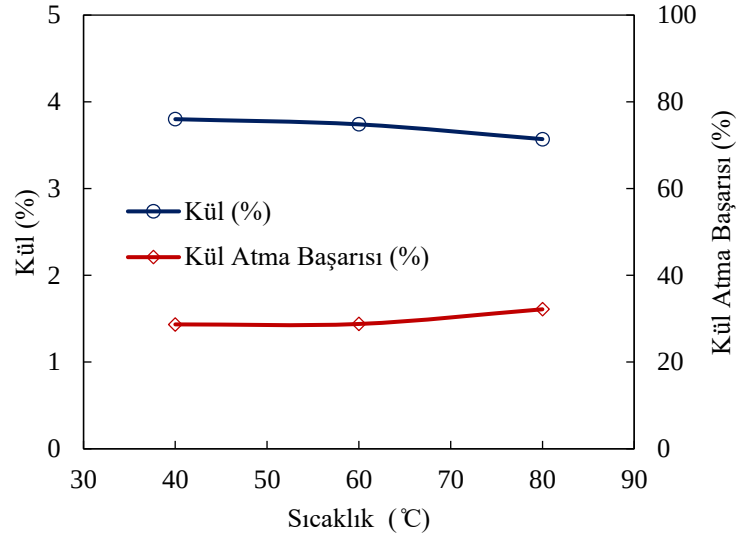
EK-9 Sabit Molarite, Tane Boyutu ve Katı Oranı Değerlerinde Sıcaklık Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi



Ek 9A.1 2M HCl ve %5 katı oranında sıcaklık etkisi

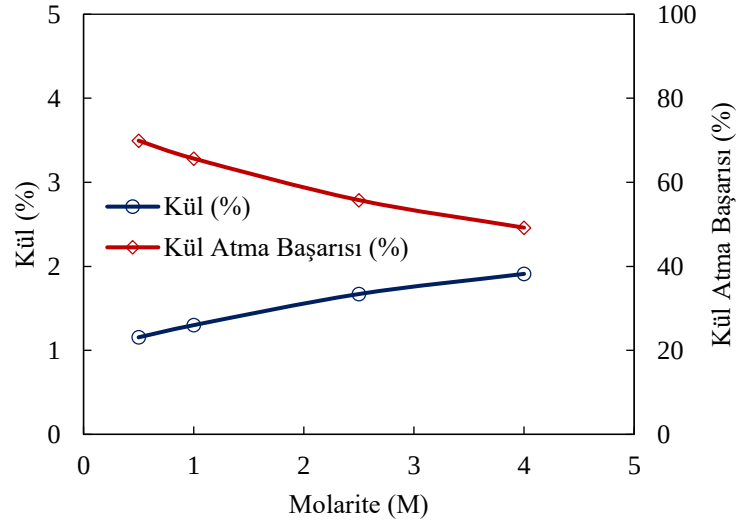


Ek 9A.2 4M HCl ve %5 katı oranında sıcaklık etkisi

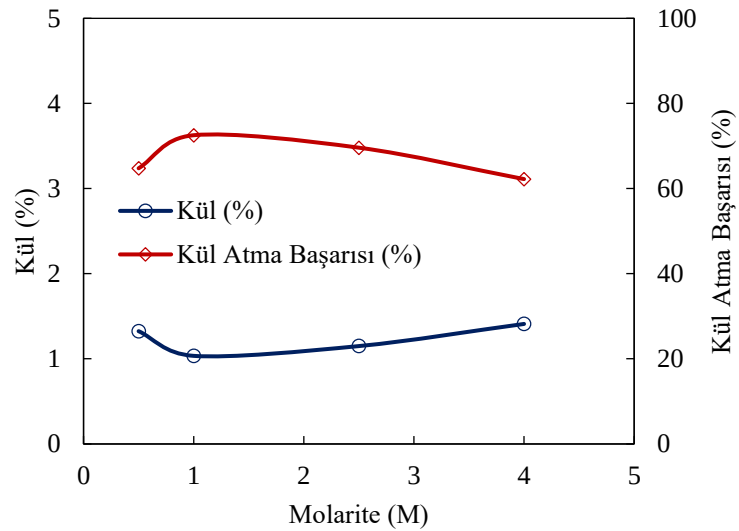


Ek 9A.3 6M HCl ve %5 katı oranında sıcaklık etkisi

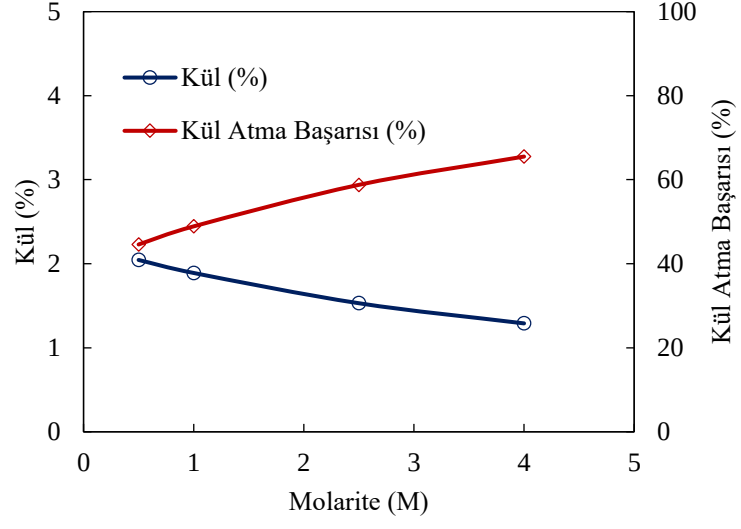
EK-10 Sabit Sıcaklık, Tane Boyutu ve Katı Oranı Değerlerinde NaOH Molarite Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi



Ek 10A.1 220°C sıcaklık %5 katı oranı ve 1 saat liç şartlarında NaOH molarite etkisi

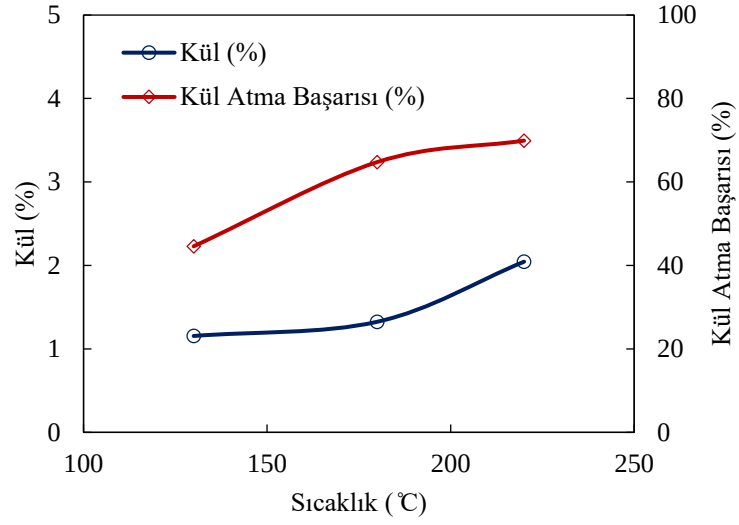


Ek 10A.2 180°C sıcaklık %5 katı oranı ve 1 saat liç şartlarında NaOH molarite etkisi

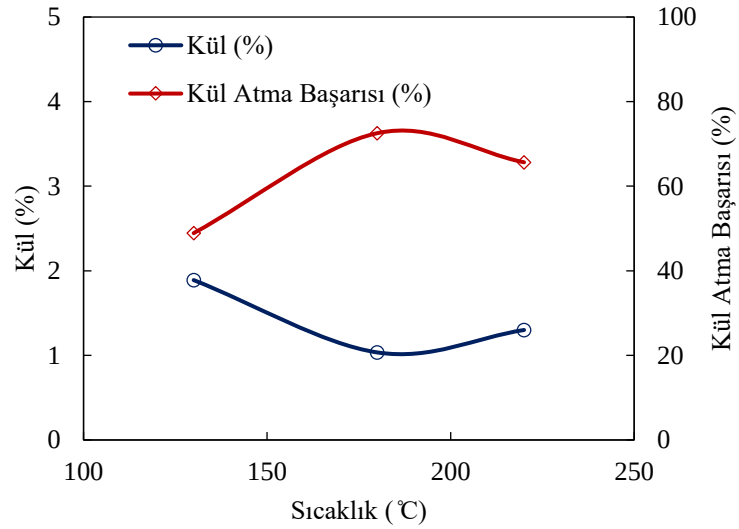


Ek 10A.3 130 °C sıcaklık %5 katı oranı ve 1 saat liç şartlarında NaOH molarite etkisi

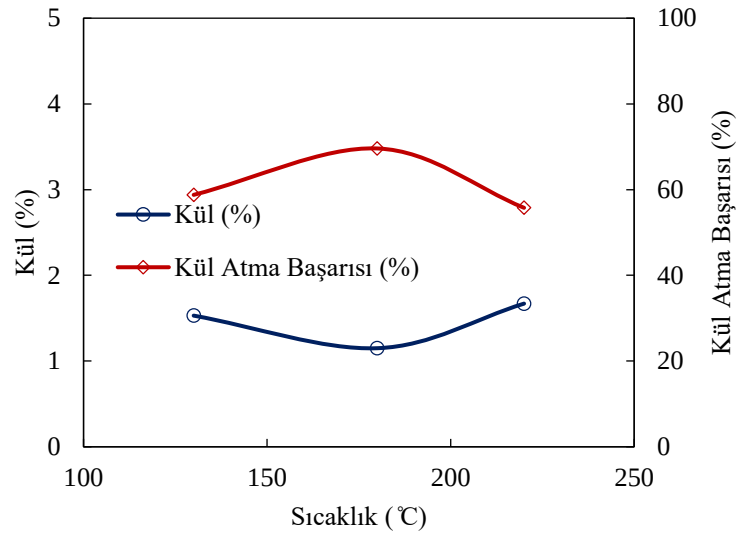
EK-11 Sabit Molarite, Tane Boyutu ve Katı Oranı Değerlerinde Sıcaklık Değişiminin Kül-Kül Atma Başarısı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi



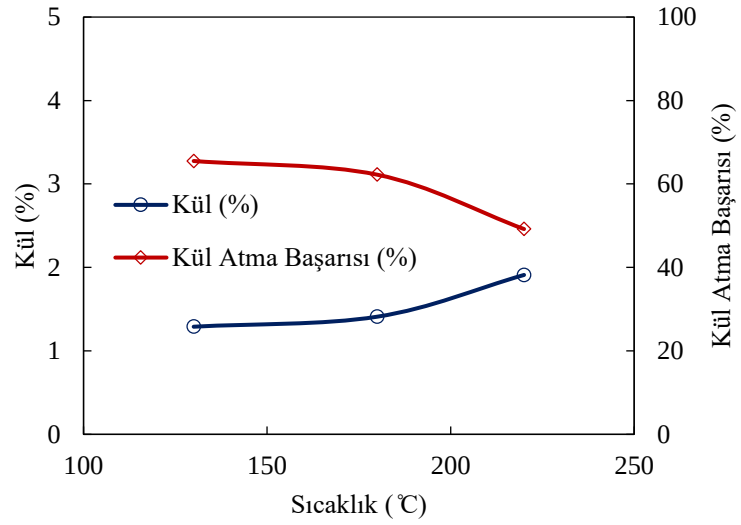
Ek 11A.1 0,5 M NaOH, %5 katı oranı ve 1 saat liç şartlarında sıcaklık etkisi



Ek 11A.2 1 M NaOH, %5 katı oranı ve 1 saat liç şartlarında sıcaklık etkisi



Ek 11A.3 2,5 M NaOH, %5 katı oranı ve 1 saat liç şartlarında sıcaklık etkisi



Ek 11A.4 4 M NaOH, %5 katı oranı ve 1 saat liç şartlarında sıcaklık etkisi