

***Kömür Hazırlama ve Kömür Teknolojisi***

*Coal Preparation and Coal Technology*



## **KÖMÜR YIKAMA EĞRİLERİNİN BİLGİSAYAR PROGRAMI İLE ÇİZİMİ VE KULLANIMI**

### **DRAWING WASHABILITY CURVES BY A COMPUTER PROGRAM AND ITS USAGE**

**Nevzat ASLAN ve Rahmi TAŞKIRAN, Cumhuriyet Üniversitesi, Müh. Fak, Sivas**

#### **ÖZET**

Bu çalışma, kömür yüzdürme-batırma test verilerini kullanarak "Yüzdürme-Batırma Çizelgesi" ve "Kömür Yıkama Eğrileri" şeklinde yorumlayan bir bilgisayar programını kapsamaktadır. C\*\* programlama dilinde geliştirilmiş olan programla, yüzdürme batırma testleri sonucu elde edilen belirli yoğunluklardaki yüzen miktar ve bu miktarların kül içerikleri tablodaki yerlerine kolayca girilebilmektedir. Girilen verilere göre program birkaç saniyede "Yüzdürme-Batırma Çizelgesi" ve "Kömür Yıkama Eğrilerini" otomatik olarak çizebilmektedir.

Ayrıca, program sorgu ekranı sayesinde; herhangi bir yoğunlukta ayırma yapılması durumunda elde edilecek temiz kömür miktarı ve külü, istenilen kül yüzdesine sahip bir temiz kömür elde etmek için hangi yoğunlukta ayırma yapılması gerektiği gibi önemli sorulara da anında cevap vermektedir.

#### **ABSTRACT**

In this study, a computer program, written C\*\* program is introduced to obtain coal washability data table and washability curves. Washability data table and washability curves can be easily formed automatically by the developed program in a few second. The program need coal float-sink data to form coal washability table and to draw washability curves.

In addition, the program can give the solutions immediately for a number of important questions about washability characteristics by cross-examination screen, a part of the program.

## 1. GİRİŞ

Enerji kaynaklarının gittikçe azaldığı ve çevre kirliliği ile ilgili kısıtlamaların daha da önemli olduğu günümüzde, temiz ve yüksek kalorili kömürlere talep artmaktadır. Temiz ve yüksek kalorili kömürler ise kömür yıkama ve/veya kükürttan arındırma ile elde edilebilmektedir.

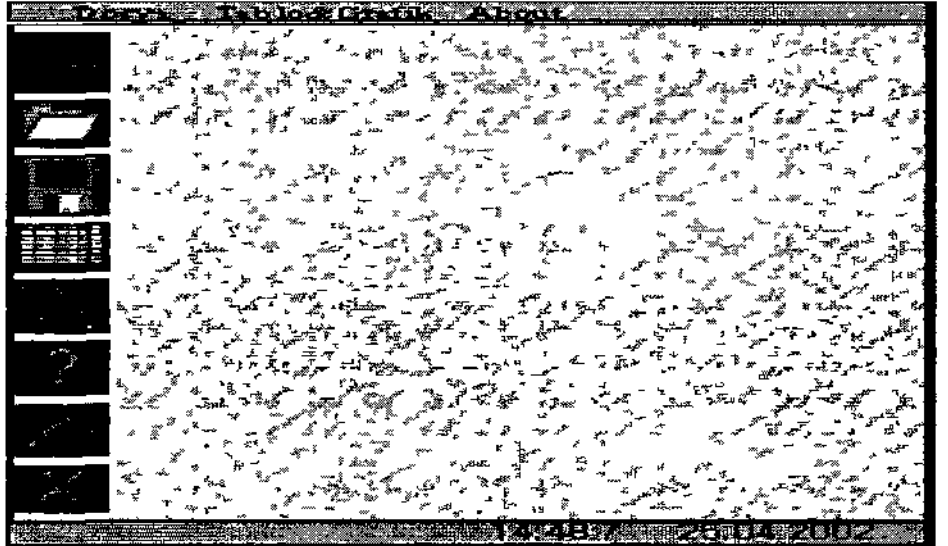
Kömürlerin kül ve kükürttan arındırılması için öncelikle yıkamaya elverişli olup olmadıkları ve yıkama yöntemlerinin saptanması gerekir. Bu da yıkanabilirlik verilerinin elde edilmesiyle mümkün olmaktadır. Yıkanabilirlik verileri kullanılarak, kömürün kül ve kükürt gibi safsızlıklardan ne ölçüde temizlenip temizlenmeyeceği, elde edilen temiz kömür için yanabilir ve nem vs gibi bilgiler elde edilebilmektedir (Onal ve ark 1988, Wills, 1980)

Yüzdürme-batırma deneylerinden elde edilen verilerin değerlendirilmesinde en çok "Yüzdürme-Batırma Çizelgeleri" ve "Kömür Yıkama Eğrileri" kullanılmaktadır. Söz konusu çizelge ve eğrilerin çizimi elle yapıldığında uzun zaman almakta, hatta bazen de yanlışlıklara sebep olmaktadır. Bu bağlamda C\*\* programlama dilinde geliştirilmiş olan bilgisayar programı yardımıyla, yıkama verilerinin değerlendirilmesi sadece yüzdürme-batırma verilerinin bilgisayara girilmesi kadar kısa bir zaman almaktadır. Ayrıca, verileri değiştirmek ve kömür hakkındaki diğer karakteristik bilgilere ulaşmada aynı ölçüde kolay ve hızlı olmaktadır (Karagülle 2000).

## 2. PROGRAM

### 2.1. Program Ekranları

#### 2.1.1 Ana Ekran

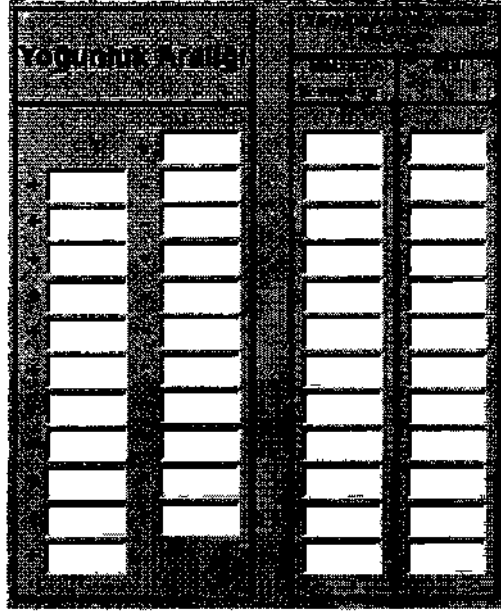


Şekil 1. Programın ana ekran görüntüsü

Kömür yıkama eğrilerinin çizimi ve kullanımı için hazırlanmış olan söz konusu program çalıştırıldığında ana ekran görüntüsünde, yeni veri girişi yapılmasına olanak veren giriş sekmesinden, program sonlandırıncıya kadar sekiz farklı program sekmesi yer almaktadır. Şekil 1' de programın açılmasıyla beliren ana ekran görüntüsü verilmektedir.

Ekran alan ana ekrana da bağlı olarak 800 \* 600 piksel ve 16 bit renk çözünürlüğünde çalışmaktadır. Program çalıştırılırken herhangi bir ekran ayarına ihtiyaç duymadan kendisi ekran modunu (ekran alanım) otomatik olarak 800 \* 600 piksel ölçülerine ayarlamaktadır (Yanık 1999).

### 2.1.2. Giriş Ekranı



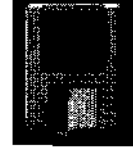
Şekil 2. Programın veri giriş ekranı.

Programın veri giriş ekranı, yüzdürme-batırma testlerinde kullanılan yoğunluk aralıklarım, bu yoğunluklarda yüzen kömür miktarı ve kül içerikleri ile ilgili verilerin girilmesinde veya daha Önce kaydedilen veriler üzerinde değişiklik yapılmasında kullanılan ekrandır. Şekil 2'de programın veri giriş ekranı görülmektedir.

Veri giriş ekranına ulaşmak için; ya menü çubuğu ya da yandaki yeni butonu kullanılır.



Veri giriş ekranındaki verileri kaydetmek için; ya menü çubuğu ya da yandaki kaydet butonu kullanılır.



Daha Önce kaydedilen verileri açmak için, ya menü çubuğu ya da yandaki aç butonu kullanılır.



Veri giriş ekranına girilen veriler kullanılarak, kömür yıkama eğrilerinin çiziminde kullanılacak olan toplam yüzen, toplam batan ve  $\pm 0.1$  yoğunluktaki malzeme miktarWina ait karakteristik verilerin belirli matematiksel formülasyonlar dahilinde tabloda oluşturulması gerekmektedir. Bu işlem için veriler girildikten sonra "Tabloya yaz" sekmesini tıklanması yeterli olmaktadır. Bu sekme Yüzdürme-Batırma Çizelgelerini oluşturmak için gerekli bütün işlemleri anında gerçekleştirerek ve soz konusu yuzdurme-batırma çizelgesini tamamlayarak tablo ekranında sunmaktadır.

### 2.1.3. Tablo Ekranı

Tablo ekranı toplam yüzen ve toplam batan ürünlere ait bütün bilgileri ve  $\pm 0.1$  yoğunluktaki malzeme miktarlarına ait karakteristik değerleri içermektedir. Şekil 3'de örnek bir Tablo ekranı görüntüsü verilmiştir.

Yoğunluk Aralığı	Yoğunluk Aralığına Göre Yüzen				Toplam Yüzen				Toplam Batan				Yoğunluk Malzeme	
	Miktar gr.	Miktar %	Yoğunluk	Miktar	Miktar gr.	Miktar %	Yoğunluk	Miktar	Miktar %	Yoğunluk	Yoğunluk	Miktar		
1.4	654.75	41.55	9.08	436.75	41.55	403.75	8.21	100.00	947.50	33.48	1.4			
1.4	148.0	9.19	20.56	336.3	22.83	611.9	11.41	24.1	144.63	33.48	1.4	14.62		
1.7	75.5	4.70	36.73	174.22	26.63	765.21	13.62	46.33	111.37	71.92	1.7	7.91		
1.8	45.2	2.83	39.24	113.15	61.52	873.37	14.7	41.32	111.15	3.42	1.8	4.21		
1.9	29.1	1.83	40.97	95.12	65.51	573.51	10.51	35.47	30.613	73.73	1.9	3.86		
1.9	24.5	1.52	54.72	55.11	62.14	100.00	18.71	12.49	197.06	61.94	1.9	2.51		
1.9	28.4	1.76	61.43	136.43	66.97	187.3	17.41	24.01	385.92	61.81	2.0			
2.0	493.81	30.71	34.39	176.4	106.73	2547.54	29.45	22.18	2790.47	81.00				

1498	100.00	33.48
------	--------	-------

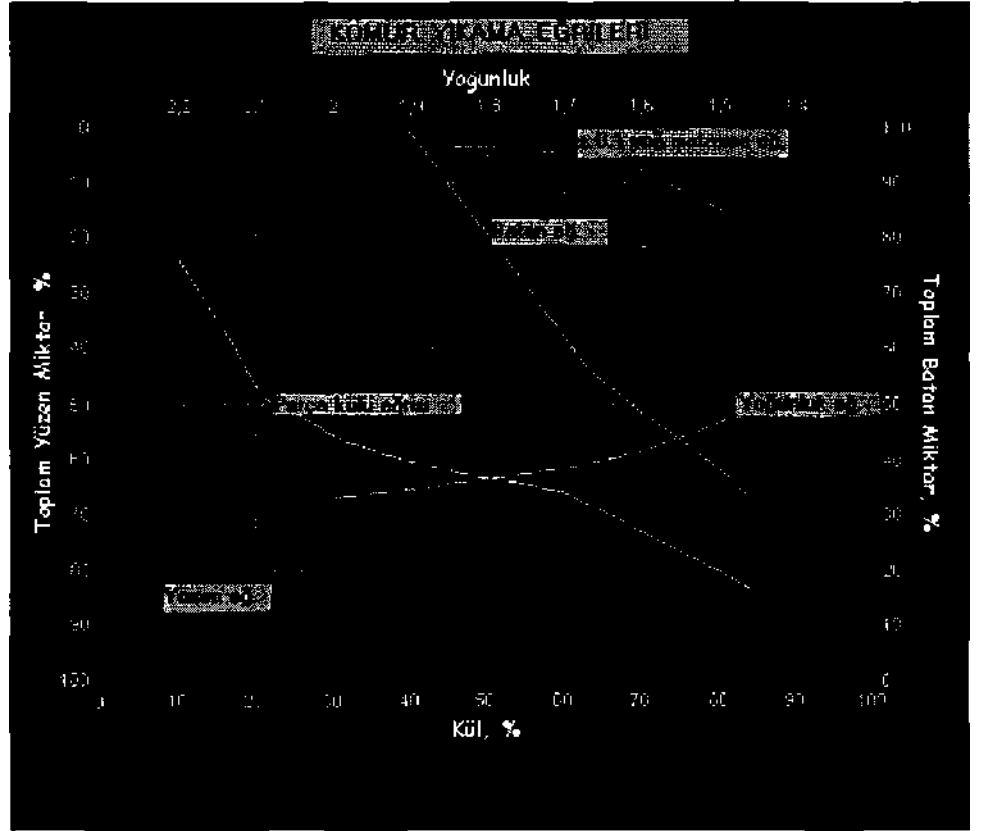
Şekil 3. Tablo ekranı görüntüsü

Yuzdurme-Batırma Çizelgesindeki değerler doğrudan yorumlanabilir veya gerektiğinde anında giriş ekranına geri dönülerek giriş verilen üzerinde değişiklikler yapılabilir. Program, Yüzdürme-Batırma Çizelgesinde oluşturulan verilere dayalı Kömür Yıkama Eğrilerini otomatik olarak çizip grafik ekranı olarak görüntüleyebilmektedir. (Dört eksen ve beş seriden oluşan Kömür Yıkama Eğrilerini çizmek için yapılması gereken işlem, tablonun altındaki "grafığı çiz" sekmesini tıklamaktır). Şekil 4.'de örnek Yüzdürme-Batırma Çizelgesine dayalı olarak program tarafından çizilen kömür yıkama eğrileri grafığı görülmektedir.

Tablo ekranına (yüzdürme-batırma çizelgesine); ana ekrandaki menü çubuğu ya da yandaki tablo sekmesi kullanılarak ulaşılabilir.

#### 2.1.4. Grafik Ekranı

Grafik ekranında, aynı eksen sistemi üzerinde çizilen yüzen eğrisi, batan eğrisi, parça küllü eğrisi, yoğunluk eğrisi ve  $\pm 0.1$  yoğunluktaki malzeme yüzdesi eğrileri görülebilmektedir.



Şekil 4. Kömür yıkama eğrilerini içeren grafik ekranı

Program, "Şekil 4'deki bu eğrileri daha yakından görebilmek amacıyla (mouse kullanılarak) istenilen bölge için zoom yapılabilme özelliğini de sunmaktadır.

Grafik ekranına, ana ekrandaki menü çubuğu kullanılarak ya da yandaki grafik sekmesi tıklanarak ulaşılabilmektedir.



### 2.1.5. Sorgu Ekranı

Sorgu ekranı, çizilen kömür yıkama eğrilerinin kullanımını kolaylaştırmak amacıyla oluşturulmuştur. Şekil 5'de de görüldüğü gibi programın sorgu ekranı aşağıda sözü edilen dört ana soru tipine cevap vermek üzere hazırlanmıştır.

#### **Soru tipi : 1**

Herhangi bir yoğunlukta yapılacak ayırmanın güç mü yoksa kolay mı olacağı hakkında fikir edinilebilir. Bunun için ayırmanın yapılacağı yoğunluk değeri ilgili yere girildikten sonra hesapla sekmesi tıkladığında söz konusu yoğunlukta yapılacak ayırmanın güçlük derecesi hakkında fikir edinilebilir. Bu konuda, program  $\pm 0.1$  yoğunluğundaki malzeme eğrisi kullanılmakta, bu eğriden yararlanarak ayırmanın yapılacağı yoğunluktaki  $\pm 0.1$  malzeme yüzdesini bulur. Bulunan yüzde değerini, Çizelge 1 ' de gösterilen değerlerle karşılaştırarak ayırmanın güçlüğü veya kolaylığı konusunda bilgi verir(Ateşok,1986).

Çizelge 1.  $\pm 0.1$  Yoğunluğundaki Malzeme Yüzdeleri ve Ayırmanın Güçlük veya Kolaylık Derecesi

$\pm 0.1$ Yoğunluğundaki malzeme miktarı (%)	Ayırmanın güçlük veya kolaylık derecesi
0-7	Çok kolay
7-10	Kolay
10-15	Orta güçlükte
15-20	Güç
>20	Çok güç

#### **Soru tipi : 2**

Herhangi bir yoğunlukta ayırma yapılması durumunda elde edilecek temiz kömür ile artığın miktar ve kül yüzdeleri bulunabilir. Bunun için ayırmanın yapılacağı yoğunluk değeri ilgili yere girildikten sonra hesapla sekmesi tıkladığında, elde edilebilecek temiz kömür ile artık için yüzde miktarlar ve bunlara ait kül değerleri otomatik olarak hesaplanır.

#### **Soru tipi : 3**

İstenen kül yüzdesine sahip bir temiz kömür elde etmek için hangi yoğunlukta bir ayırma yapılması gerektiği saptanabilir. Bunun için elde edilmesi istenen temiz kömür kül değeri girilerek hesapla sekmesiyle ayırmanın yapılacağı yoğunluk değeri otomatik olarak belirlenir.



#### Soru tipi : 4

Yapılacak herhangi bir ayırma işlemi sonucunda elde edilecek temiz kömürdeki en yüksek küllü parçanın küllü ile artıktaki en düşük küllü parçanın kül değeri de sorgu ekranı yardımıyla benzer şekilde kolaylıkla bulunabilmektedir.

The image shows a software interface titled "SORGU EKRANI" (Query Screen). It contains four distinct sections, each with a title, a text area, and a "Hesapla" (Calculate) button. The sections are:

- Soru no 1:** "Yüksek küllü parçanın kül değeri ile düşük küllü parçanın kül değeri arasındaki fark." (Difference between ash content of high ash and low ash fractions.)
- Soru no 2:** "Yüksek küllü parçanın kül değeri ile düşük küllü parçanın kül değeri arasındaki farkın ortalaması." (Average of the difference between ash content of high ash and low ash fractions.)
- Soru no 3:** "Yüksek küllü parçanın kül değeri ile düşük küllü parçanın kül değeri arasındaki farkın karesinin ortalaması." (Average of the square of the difference between ash content of high ash and low ash fractions.)
- Soru no 4:** "Yüksek küllü parçanın kül değeri ile düşük küllü parçanın kül değeri arasındaki farkın karesinin ortalamasının karesi." (Square of the average of the square of the difference between ash content of high ash and low ash fractions.)

Şekil 5. Program sorgu ekranı

Sorgu ekranına; ana ekrandaki menü çubuğu ya da yandaki sorgu sekmesini kullanılarak ulaşılabilir.



### 3. SONUÇ

Zamanın çok değerli olduğu günümüzde, uzun zamanlar harcanarak çizilen kömür yıkama eğrilerini bilgisayar programı kullanarak çizmek, zaman dilimini oldukça kısaltmaktadır. Bu bağlamda C<sup>++</sup> programlama dilinde hazırlanan program, verileri (yüzdürme-batırma testleri sonucu elde edilen veriler) çok kısa bir zamanda girildikten sonra, gerekli matematiksel İşlemleri yaparak bir tablo (yüzdürme-batırma çizelgesi) oluşturmakta ve bu tablodan faydalanarak da kömür yıkama eğrileri grafiğini çizmektedir. İstenildiğinde girilen veriler üzerinde değışiklikler yapılabilmekte ve bu değışiklik program tarafından anında tablo ve grafik üzerine yansıtılmaktadır.

Ayrıca, programın sorgulama ekranı sayesinde, herhangi bir yoğunlukta yapılacak ayırmanın güç mü yoksa kolay mı olacağı, söz konusu herhangi bir yoğunlukta ayırma yapılması durumunda elde edilecek temiz kömür ile artığın miktar ve kül yüzdeleri, istenen kül yüzdesine sahip bir temiz kömür elde etmek için hangi yoğunlukta bir ayırmanın yapılması gerektiği ve herhangi bir yoğunlukta yapılacak ayırma işleminde elde edilecek temiz kömürdeki en yüksek küllü parçanın külü ile artıktaki en düşük küllü parçanın kül değeri için cevap bilgilerine ulaşılabilir. Program ayrıca, isteğe bağlı olarak herhangi bir aşamada oluşturulan tablo ve/veya grafiğin kağıt üzerine çıktısının alınmasına da müsaade etmektedir.

### KAYNAKLAR

**Ateşok, G.** (1986) Kömür Yıkama Eğrileri, Kömür Hazırlama, İTÜ, 190 s.

**Karagülle, İ. ve Pala,Z.** (2000) C<sup>++</sup> Builder 4

**Önal, G. ve Atak, S.** (1988) Kömür Hazırlama ve Tesisleri, *Kömür Kimyası & Teknolojisi*, Kural (Ed.), s.143-164

**Wills, B.A.**(1980) Mineral Processing Tehnology, Pergoman Press, pp.363-366.

**Yank, M,** (1999), C<sup>++</sup> Builder, Beta Yayınevi

## TRAKYA KÖMÜRLERİNİN YIKAMA ÇALIŞMALARI WASHABILITY STUDIES OF THRACE COALS

**Ertem TUNCALI, Nuri ŞAHİN ve Sadi CİVELEKOĞLU, MTA Genel Müdürlüğü,  
MAT Dairesi, 06520 Ankara**

### ÖZET

Trakya' daki kömür sahalarının çoğu özel sektöre ait olup, bu sahalardaki teknolojik testler yeterli ve ayrıntılı değildir. Bu nedenle birbirinden bağımsız ve oldukça dağınık yapılan üretim çalışmaları ile de Trakya'daki kömür potansiyelinden yeterince yararlanılmamaktadır. Türkiye'nin 2000 yılı itibarıyla termik santral, sanayi ve ısınma amaçlı kömür tüketimi 64,3 milyon tondur. Bu tüketim değerlerine karşın, ülkemizde bulunan yıkama tesislerinin sayısı ve kapasitesi kömür (linyit) üretimimizin çoğunluğunu kömür hazırlama İşlemlerinden geçirmeye yeterli değildir. Bu genel değerlendirmeler kömürlerimizin pahalı olmayan çeşitli yöntemlerle iyileştirilebilir özelliklerinin belirlenmesini ve buna uygun yeni tesislerin kurulmasını zorunlu kılmaktadır. Çalışmamızda, -60 + 5 mm ve boyut küçültürek - 25+ 0,5 mm boyutlarında yapılan yıkama çalışmaları ile toplam 30 sahadan 24 ü iyileştirilebilir bulunmuştur. Bu araştırmada 500 milyon ton'un üzerinde toplam rezervi olan Trakya'daki sahalardan tarafımızdan yapılan çalışmalarda % 16,5'ine karşılık gelen miktarı (86,9 milyon ton) incelenmiş ve % 90'ının (78,5 milyon ton) iyileşebilir Özellikler gösterdiği saptanmıştır.

### ABSTRACT

Most of the coal fields of Thrace belong to private sector and technological test performed on these coals are not sufficient. The coal potential of Thrace can not fully be benefited because of small and independent production works. In Turkey a total of 64,3 million tons of coal are consumed by thermal power plants, house hold and industrial usages in 2000. The number of coal washing plants in Turkey is not sufficient. Coal from 24 out of 30 coal fields are washable according to washability studies carried out in -60+5 mm and -25+0,5 mm size intervals. The results shows that coals which previous defined as nonwashable in -60+5 mm size interval in Turkey can turn into washable coals by decreasing washability size. In this study approximately 16,5 % (86,9 million ton) of total Thrace coal reserve (over 500 million ton) is examined and shown that 90 % (78,5 million ton) of the studied coals are dressable.

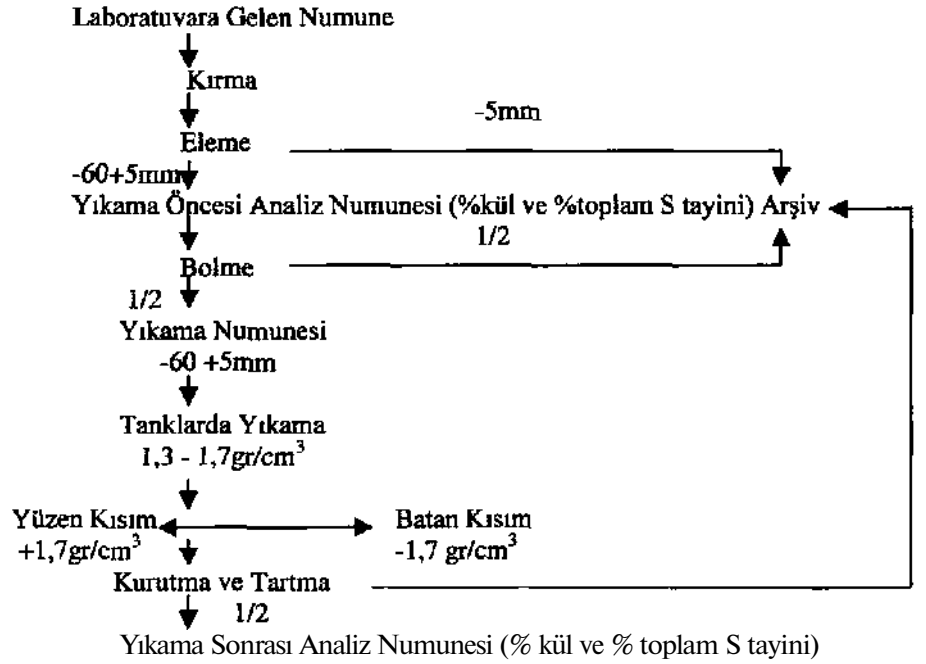
## I.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 1.1 -60 + 5 mm boyutu

#### 1.1.1 Örnek Hazırlama ve Yıkama Öncesi Kimyasal Analizler

Deneysel çalışmalar için 30 sahanın her birinden 50 kg örnek alınıp Şekil 1'deki akım şemasına uygun olarak "yıkama örneği" hazırlanmıştır. Örnek yerlerini gösterir harita Ek 1'de verilmiştir

Yıkama örneklerinin tankta kolayca çalışlabümesi ve şist ayırımını sağlamak amacıyla, çeneli kırıcı ile kırılmış, kırılan kömür Örnekleri 5 mm'lik elek ile sınıflandırılmıştır. 60 mm'den iri örneklerin tankta yıkanmasının zor olması nedeniyle, üst boyut - 60 mm alınmıştır. -60 + 5 mm'lik kısım ise "yıkama örneği" olarak ayrılmıştır. Yıkanabilirlik özelliğinin incelenen saha sayısına göre dağılımı Çizelge 1'de, -60 + 5 mm'nin yıkama öncesi % ağırlık değerleri ile yıkama öncesi % kül ve % toplam S değerleri kuru kömür bazına göre Çizelge 2'de verilmiştir.



Şekil 1. Deneysel çalışmalar akün şeması.

Çizelge 1. -60+5 mm'de yıkanabilirlik özelliklerine göre sahaların sayısal dağılımı.

Yer	Yıkanabilirlik özelliği				Toplam
	Kolay	Zor	Çok zor	Yıkanamaz	
Trakya	14	5	1	10	30

Çizelge 2. Trakya kömürlerinin kuru bazda -60 + 5 mm boyutu yıkama öncesi değerleri ve yıkanabilme durumu.

Numune alınan sahalar	Yıkama öncesi			Yıkanabilme durumu ( Jig ile )
	Kül %	Toplam S %	Ağırlık %	
Edirne- Demırhanlı-Hacıumur	18,24	2,87	83,85	Kolay
Edirne-Meñç-Küçükdoğanca	13,27	1,46	84,21	"
Edirne-Uzunköprü-Çavuşlu	20,18	0,9 i	82,35	"
Edirne-Uzunköprü-Karapürçek	33,96	0,61	86,20	"
Edirne-Uzunköprü-Meşeli	21,96	4,06	88,70	"
Edirne-Ağaç	8,47	1,41	75,69	"
Tekirdağ-Malkara-Batkın	19,45	3,67	88,96	"
Tekirdağ-Malkara-Davuteli	10,94	1,71	83,30	"
Tekirdağ-Malkara-Kınkılı	15,51	0,99	91,30	"
Tekirdağ-Malkara-Kürtüllü	13,88	5,64	75,00	"
Tekirdağ-Malkara-Ortadere	16,29	1,63	81,25	"
Tekirdağ-Malkara-Topçular	10,38	2,20	88,24	"
Tekirdağ-Saray-Edirköy	14,69	4,27	87,80	"
Rırlareli-Pınarhisar	14,50	1,81	90,03	"
Tekirdağ-Malkara-Bağlançı	22,69	4,43	83,34	Tas
Tekirdağ-Malkara-Kürtüllü	26,61	0,96	84,45	"
Edirne-Uzunköprü-Gazialı	27,22	2,59	92,07	"
Edirne-Uzunköprü-Hannanlı	15,92	0,62	85,71	"
Edirne-Uzunköprü-Türkobası	15,39	3,14	86,89	"
Edirne-Keşan-Begendik	17,61	3,57	86,12	Çok zor
Edirne-Demırhanlı-Karayusuflu	27,15	2,08	80,00	Yıkanamaz
Edirne-Keşan-Karacaah	31,26	4,09	79,67	"
Edirne-Keşan-Küçükdoğanca	32,56	3,64	91,72	"
Edirne-Keşan-Yenimuhacır	29,39	4,58	65,52	"
Edirne-Uzunköprü-Harmanlı	24,11	0,78	83,34	"
Edirne-Uzunköprü-Kestanbolu	38,74	2,13	79,80	"
Kırklareli-Pınarhisar-Akören	36,34	3,78	78,05	"
Tekirdağ-Malkara-Haskoy	36,29	1,87	84,21	"
Tekirdağ-Malkara-Pınarçesme	29,22	2,87	76,67	"
Tekirdağ-Malkara-Sanyar	34,01	2,15	70,00	"

### 1.1.2 Yıkama Çalışmaları

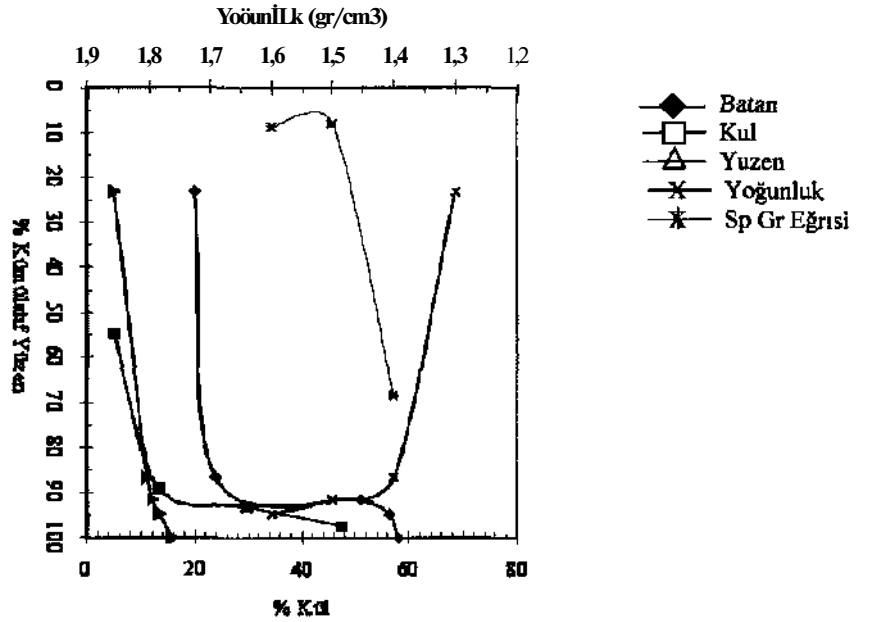
Yıkama numunesi, kömür parçacığında bulunabilecek gözeneklere ZnCh yerleşmemesi için 6 saat su içinde bekletilmiş ve sonra 1,3 - 1,7 g / cm<sup>3</sup> yoğunluk aralığında ZnCb sıvısı ile yıkanmıştır.Yıkama sonrası yüzen ve en son 1,7 g / cm 'de batan ürünler alınarak yıkama tamamlanmıştır. Yıkama ürünlerinin kolay kuruması için bol suyla yıkanmış ve açık havada kurutulmuş, sonra tartılarak kuru kömür bazına göre % kül ve % toplam kükürt değerleri elde edilmiştir

### 1.13 Yıkama Eğrilerinin Değerlendirilmesi

Analiz sonucu elde edilen % kül ve % toplam kükürt değerleri ile % ağırlık değerinden yıkama eğrileri ve toplam kükürt eğrisi çizilmiştir Çalışmalarımızda değerlendirme, + 0,1 yoğunluk eğrisinin % 10 kümülatif yüzen ağırlık değerinin oluşturduğu apsis

üzerinde kalması ve yıkama yoğunluğunun  $1,55 \text{ g / cm}^3$ ' den küçük olmasına göre yapılmış olup, kolay yıkanabilir kabul edilmektedir (Şahin ve diğerleri, 1999,2000)  $1,6 \text{ g / cm}^3$ 'de zor ve  $1,7 \text{ g / cm}^3$ 'de ise çok zor yıkama yapılabilmektedir. Böyle bir değerlendirme, kömürün jig ile kolayca yıkanıp yıkanmayacağını ortaya koyar Eğri % 10 değen altında ise, ağır ortam ile yıkama yapılmalıdır. Kolay yıkanabilir kömüre bir örnek Şekil 2'de verilmiştir.

Yoğunluk (Gr/cm <sup>3</sup> )	Ağırlık (P) % P	Kül (C) % C	Yuzen		Batın		Kömür Eğrisi	(± 0,1) Sp Gr
			ΣP	ΣPxC	ΣP	ΣPxC		
Yoğunluk	Ağırlık (P)	Kül (C)	23,05	10,07	100,00	15,82	164,80	(±0,1)
(Gr/cm <sup>3</sup> )	63,84	18,91	86,59	11,12	76,95	19,04	82,03	88,43
1,5	4,89	29,63	91,48	12,11	13,41	46,17	93,09	8,12
1,6	3,23	47,36	94,71	13,31	8,52	55,65	97,35	8,52
-1,6	5,29	60,72	100,00	15,82	5,29	60,72	100,00	5,29



Şekil 2. Tekirdağ-Malkara-Ortadere Kömür Yıkama Değerleri (-60 +5mm)

Çizelge 3'de değerlendirilebilir kömürlere ait yıkama sonrasına göre % kül azalması, Çizelge 4' de ise toplam kükürt azalması değerler verilmiştir.

Çizelge 3. -60 + 5 mm'de yıkama sonrası kül azalması.

Numune alınan sahalalar	Yıkama Öncesi kül %	Yıkama sonrası kül %	Kül azalması %	Yıkabilme durumu (Jigile)
Edime-Meriç-Küçükdoğanca	13,27	10,00	24,64	Kolay
Edirne-Uzunköprü-Çavuşlu	20,18	18,00	10,80	"
Edirne-Uzunköprü-Karapürçek	33,96	11,30	66,73	"
Edime-Uzunköprü-Meşeli	21,96	16,00	26,97	"
Istanbul-Ağaçlı	8,47	7,00	17,36	"
Kırklareli-Pınarhisar	14,50	14,40	0,69	"
Tekirdağ-Malkara-Batkın(1)	19,45	16,00	17,74	"
Tekirdağ-Malkara-Davuteli	10,94	8,00	26,87	"
Tekirdağ-Malkara-Karayusuflu	18,24	17,00	6,79	"
Tekirdağ-Malkara-Kınkallı	15,51	14,50	6,96	"
Tekirdağ-Malkara-Kürtüllü(1)	13,88	13,50	2,74	"
Tekirdağ-Malkara-Ortadere	16,29	11,90	29,95	"
Tekirdağ-Malkara-Topçular	13,38	12,38	7,48	"
Tekirdağ-Saray-Edirköy	14,69	14,40	0,63	"
Tekirdağ-Malkara-Bağlançı	22,69	16,00	29,48	Zor
Tekirdağ-Malkara-Kürtüllü(2)	26,61	20,00	24,84	"
Edirne-Uzunköprü-Gazialı	27,22	26,00	4,48	"
Edirne-Uzunköprü-Harmanlı(2)	15,92	14,00	12,06	"
Edirne-Uzunköprü-Türkobası	15,39	15,00	2,53	"
Edirne-Keşan-Begendik	17,61	16,00	9,14	Çok zor

Çizelge 4. -60 + 5 mm'de yıkama sonrası toplam kükürt azalması

Numune alınan sahalalar	Yıkama öncesi toplam S %	Yıkama sonrası toplam S %	Kükürün azalması %	Yıkabilme durumu (Jigile)
Edirne-Meriç-Küçükdoğanca	1,46	1,20	17,81	Kolay
Edirne-Uzunköprü-Çavuşlu	0,91	0,81	10,98	"
Edirne-Uzunköprü-Meşeli	4,06	2,75	32,27	"
Istanbul-Ağaçlı	1,41	1,00	35,96	"
Kırklareli-Pınarhisar	1,81	1,80	0,55	"
Tekirdağ-Malkara-Batkın	3,67	1,50	29,13	"
Tekirdağ-Malkara-Davuteli	1,71	1,45	15,20	"
Tekirdağ-Malkara-Karayusuflu	2,87	2,70	5,92	"
Tekirdağ-Malkara-Kınkallı	0,99	0,80	19,19	"
Tekirdağ-Malkara-Kürtüllü(1)	5,64	1,60	71,63	"
Tekirdağ-Malkara-Ortadere	1,63	0,98	39,88	"
Tekirdağ-Saray-Edirköy	4,27	4,20	1,64	"
Tekirdağ-Malkara-Bağlançı	4,43	3,40	23,25	Zor
Edirne-Uzunköprü-Gazialı	2,59	2,40	7,48	"
Edirne-Keşan-Begendik	3,57	3,00	15,97	Çok zor

## 2.2 - 25+ 0,5 mm boyutu

Konumuzla ilgili ilk yayınlanan bildiri (Şahin ve diğerleri, 1999), -60 + 5 mm boyutunda yıkanamaz olarak tespit edilen sahalarda yıkama çalışmalarının farklı

boyutlarda ve sahanın değişik bölümlerinden alınacak örneklerle tekrarlanarak kısmen de olsa olumlu sonuçlar alınabileceği vurgulanmıştır.

Çizelge 2'ye göre yıkaması yapılan 30 sahadan 10'u yıkanamaz olarak saptanmıştır. Bu 10 sahanın 9'undan yeniden örnek alınmış, Çizelge 5'de yıkanabilirlik özelliğine göre saha dağılımları gösterilmiştir. Bu sahalarda Bölüm 1.1'de ki çalışma ve değerlendirmeler yapılmıştır.

Çizelge 5. -25+0,5 mm'de yıkanabilirlik özelliklerine göre sahalarda sayısal dağılımı.

Yer	Yıkanabilirlik özelliği				Toplam
	Kolay	Zor	Çok zor	Yıkanamaz	
Trakya	-	3	1	5	9

Örnek hazırlama için Şekil 1'de ki akım şeması, - 25+ 0,5 mm için uygulanmıştır. Yıkama öncesi değerler Çizelge 6'da verilmiştir.

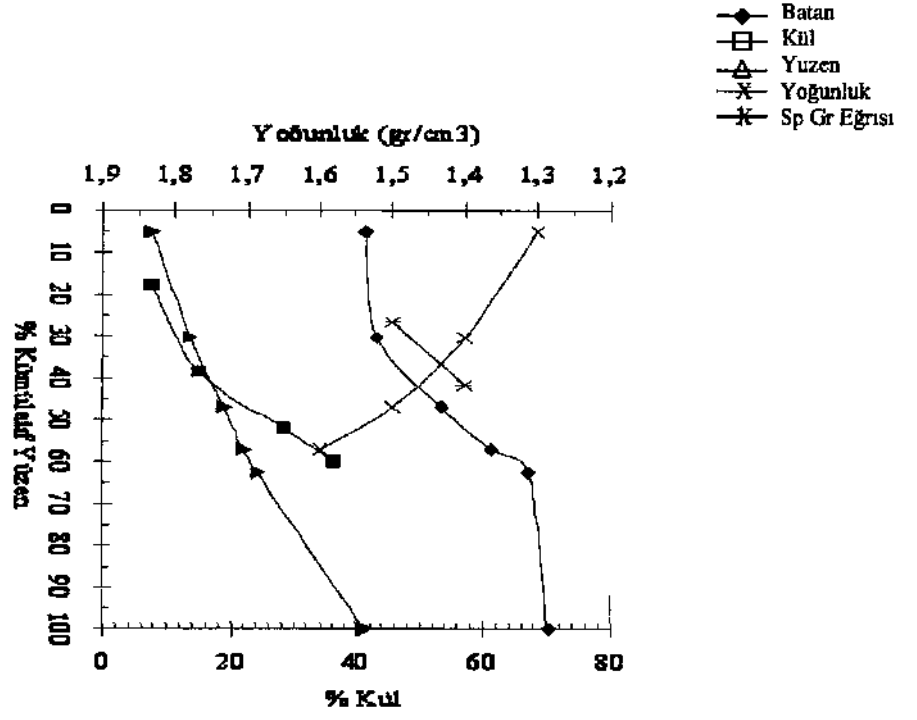
Çizelge 6 - 25 + 0,5 mm boyutu kuru bazda yıkama öncesi değerleri ve yıkanabilme durumu.

Numune Alınan Sahalar	Yıkama öncesi			Yıkanabilme durumu ( Jığ üe )
	Kül %	Toplam S %	Ağırlık %	
Edirne-Kesan-Yemmtihacı	23,63	4,30	99,14	Zor
Edirne-Uzunkopru-Harmanlı	35,27	0,38	99,13	"
Tekirdağ-Malkara-Pınncçeşme	17,75	1,36	98,53	"
Edirne-Keşan-Küçükdoğanca	29,30	3,91	99,37	Çok zor
Edirne-Keşan-Karacaalı	37,10	3,42	97,47	Yıkanamaz
Edirne-Uzunköprü-Kestanbolu	38,75	0,88	99,13	"
Kırklareli-Pınarhisar-Akören	31,09	4,37	95,06	"
Tekirdağ-Malkara-Hasköy	40,54	1,64	98,55	"
Tekirdağ-Malkara-Sanyar	29,89	2,76	98,53	"

Üst boyut, serbestleşmenin daha iyi olması için -25 mm ve alt boyut ise flotasyon boyutu olan +0,5 mm olarak düşünülmüştür. - 0,5 mm ise şlam kabul edilerek işlem dışı bırakılmıştır. Bu kısmın ağırlık değeri , tüm örneğin % 1,68' i olup, oldukça küçüktür. Yıkama kafesinin göz açıklığı 0,1 mm alınmış, +0,5 mm'lik örnekler kafeste tutularak yıkanmaları sağlanmıştır. Yıkama sonrası yapılan değerlendirme ile çizilen grafikler, - 60+ 5mm için Şekil 3' de ve -25+ 0,5 için ise Şekil 4'de kıyaslama amacıyla aynı saha için verilmiştir.

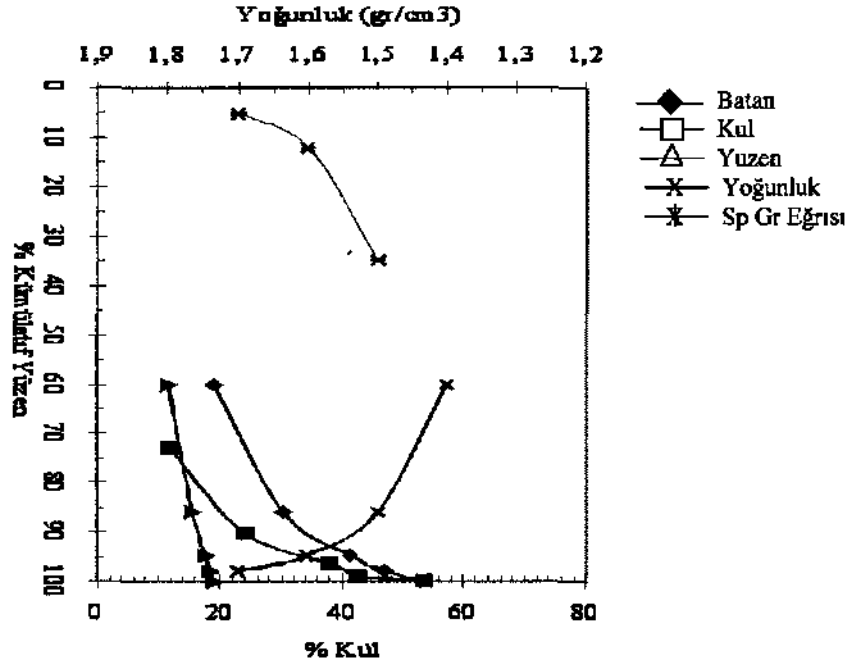
Yoğunluk (Gr/cm <sup>3</sup> )	Ağırlık (P) % P	Kül (C) % C	Yüzen		Batın		Kömmür Eğrisi	(± 0,1) Sp Gr
			ΣP	$\frac{\sum Px C}{\sum P}$	ΣP	$\frac{\sum Px C}{\sum P}$		
1,3	5,16	7,66	5,16	7,66	100	41,4:	17,72	
1,4	25,13	14,95	30,29	13,71	94,84	43,25	38,60	41,76
1,5	16,63	28,38	46,92	18,91	69,71	53,46	51,95	26,68
1,6	10,06	36,31	56,97	21,98	53,08	61,31	59,78	15,66
1,7	5,60	47,19	62,58	24,24	43,03	67,16	81,29	43,03
-1,7	37,42	70,15	100,00	41,42	37,42	70,15		





Şekil 3. Tekirdağ-Malkara-Pirinççesme kömür yıkama değerleri(-60 + 5 mm)

Yoğunluk (Gr/cm <sup>3</sup> )	Ağırlık (P) % P	Kül (C) % C	Yüzen		Batan		Kömür Eğrisi	(± 0,1) Sp Gr
			ΣP	$\frac{\sum P \times C}{\sum P}$	ΣP	$\frac{\sum P \times C}{\sum P}$		
M	59,88	11,62	59,88	11,62	100	19,06	72,85	
1,5	25,95	24,13	85,83	15,40	40,12	30,17	90,30	34,90
1,6	8,95	37,95	94,78	17,53	14,17	41,23	96,35	12,10
1,7	3,14	42,56	97,92	18,34	5,22	46,86	98,96	5,22
-1,7	2,08	53,37	100,00	19,06	2,08	53,37	100,00	2,08



Şekil 4. Tekirdağ-Malkara-Pınncşşme kömür yıkama değerleri (-25 + 05 mm)

-25+0,5 mm boyutundaki örneklerin yıkama sonrası kül azalması Çizelge 7'de, toplam kükürt azalması Çizelge 8'de verilmiştir.

Çizelge 7. -25 + 0,5mm boyutu yıkama sonrası kül azalması

Örnek Alınan Sahalar	Yıkama öncesi kül %	Yıkama sonrası kül %	Kül azalması %	Yıkabilme durumu (Jıgıle)
Edirne- Keşan- Yenimuhacı	23,63	19,00	19,59	Zor
Edirne Uzunköprü- Harmanlı	35,27	12,00	65,98	"
Tekirdağ-Malkara- Pınncşşme	17,75	17,00	4,23	»
Edirne- Keşan- Kuçukdoganca	29,30	26,50	10,56	Çok zor

Çizelge 8. -25 + 0,5 mm boyutu yıkama sonrası toplam kükürt azalması.

Örnek Alınan Sahalar	Yıkama öncesi toplara S %	Yıkama sonrası toplam S %	Toplam S azalması %	Yıkanabilme durumu (Jigile)
Edirne-Keşan-Yenimuhacı	4,30	4,20	2,33	Zor
Tekirdağ-Malkara-Pırınççeşme	1,36	0,90	33,82	"
Edirne-Kesan-KüçükdoBanca	3,91	3,80	2,81	Çok zor

### 2.3 Yıkama verimliliği ve rezervlerin değerlendirilmesi

Trakya kömürleri ile ilgili olarak yapılan yıkama çalışmaları ne yazık ki çok az sayıda ve ayrıntıdadır. Var olan iki yıkama çalışması Tekirdağ-Saray (Kumru ve Şahin, 1990) ve İstanbul-Yeniköy (Önal, Acarkan ve Toroğlu, 1988) sahalarına aittir.

Yıkama verimliliği, yıkama öncesi kül ve toplam kükürt değerlerinin yıkama sonrası elde edilen kül ve toplam kükürt değerlerine göre azalma miktarlarıdır. Yıkama verimliliğinin sağlanması, bu konuda yapılacak teknolojik çalışmaların sonunda elde edilen verilere göre yıkama tesislerinin kurulmasıyla doğrudan ilişkilidir. Türkiye'nin 2000 yılı itibarıyla termik santral, sanayi ve ısınma amaçlı kömür tüketimi 64,3 milyon tondur (Ünver, 1999, ETKB, APK Kurulu, 2000). Bu tüketim değerlerine karşın, ülkemizde bulunan özel amaçlı yerleşik tipte veya esnek modül tipte kurulmuş yıkama tesislerinin sayısı taşkömürü için kurulan tesislerin dışında 9 olup, toplam kapasitesi 2475 ton/saat'tir. Bu tesislerin sayısı ve kapasitesi linyit üretimimizin çoğunluğunu kömür hazırlama işlemlerinden geçirmeye yeterli değildir (Özbayoğlu, 1999). Bu genel değerlendirmeler kömürlerimizin pahalı olmayan çeşitli yöntemlerle iyileştirilebilir özelliklerinin belirlenmesini ve buna uygun yeni tesislerin kurulmasında zorunlu kılmaktadır.

Bu çalışmada da özellikle Trakya kömürleriyle ilgili olarak çok sayıda sahadan derlenen örnekler üzerinde yapılan yıkama çalışmaları ve verimliliğine ilişkin değerlendirmeler üzerinde durulmuştur. Tüm sahaların öngörülen boyutlara göre yıkama öncesi kül ve toplam kükürt, yıkama sonrası kül ve toplam kükürt ve azalma değerlerinin, damar kalınlıklarına göre elde edilen ağırlıklı ortalamaları özetle Çizelge 9'da verilmiştir.

Çizelge 9. Yıkama verimliliğinin ağırlıklı ortalama değerleri.

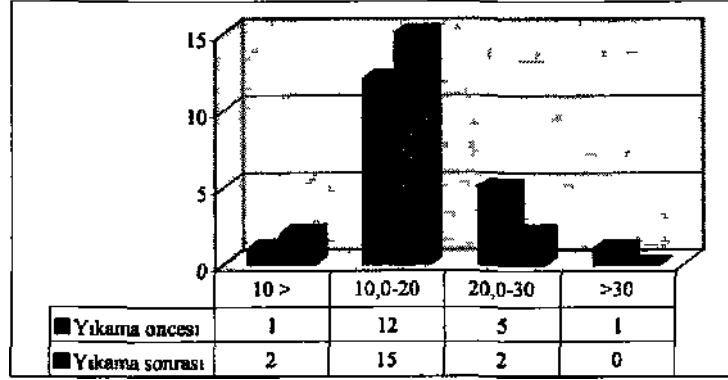
Boyut	Yıkama öncesi % kül	Yıkama sonrası » kül	Kül azalması %
- 60 + 5 mm	16,64	14,03	13,69
-25 + 0,5 mm	27,68	16,80	32,75
Boyut	Yıkama öncesi toplam S %	Yıkama sonrası toplam S %	Toplam S azalması %
-60 + 5 mm	2,62	1,84	19,99
- 25 + 0,5 mm	2,75	2,47	17,90

Yıkama verimliliğinin saha bazında sayısal olarak değişimlerinin ayrıntılı sonuçlarını görebilmek amacıyla, yıkanabilirlik özelliğinde dikkate alınarak kül değerleri, % 10'luk artış aralığına (Çizelge 10), toplam kükürt değerleride % 1'lik artış aralığına göre (Çizelge 11) ayrılarak gruplandırılmış ve grafiklerde gösterilmiştir (Şekil 5 ve 6).

Çizelge 10. -60+5 mm'de % kül yıkama verimliliği değerleri

%KUI	Yıkama öncesi			Yıkama sonrası			Yıkama Verimliliği	
	K	Z	T	K	Z	T	Sayısal	%
10>	1	-	1	2	0	2	1	100,00
10,0-20	10	2	12	12	3	15	3	25,00
20,0-30	2	3	5	-	2	2	-3	-60,00
>30	1	-	1	-	-	0	-1	-100,00
Toplam	14	5	19	14	5	19		

K Kolay yıkanabilir, Z Zor yıkanabilir, T Toplam



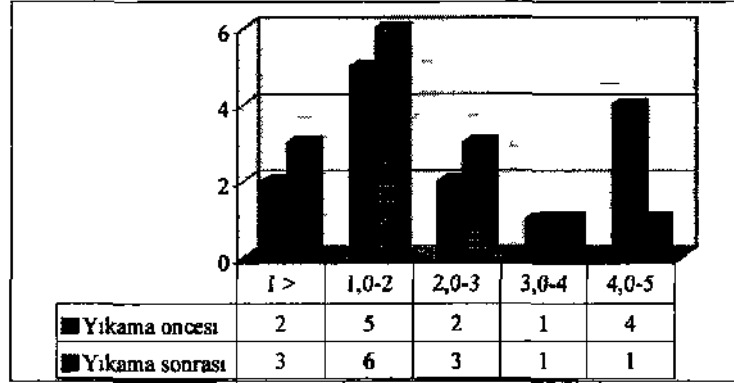
Şekil 5, Yıkama verimliliğinin % kül kategorilerine göre saha bazında değişimi

Çizelge 10'da yıkama öncesi toplam % 10'dan az kül içeren 1, % 10-20 arası kül içeren 12, % 20-30 arası kül içeren 5, % 30'dan fazla kül içeren 1 saha bulunmaktadır. Yıkama sonrası bu sayılar sırasıyla aynı aralıklarda toplam 2, 15, 2, 0 olarak değişmiştir. % 20-30 ve % 30'dan daha fazla kül içeren sahaların, yıkama sonrası kül değerindeki azalma nedeniyle daha az kül içerikli bölümlerde (% 10'dan küçük ve % 10-20 arası) yer almasına ilişkin bu değişim yıkama verimliliğinin bir göstergesidir.

Çizelge 11 -60+5 mm'de % toplam kükürt yıkama verimliliği değerleri

%TS	Yıkama öncesi			Yıkama sonrası			Yıkama Verimliliği	
	K	Z	T	K	Z	T	Sayısal	%
1>	2	0	2	3	0	3	1	50
1,0-2	5	0	5	6	0	6	1	20
2,0-3	1	1	2	2	1	3	1	50
3,0-4	1	0	1	0	1	1	0	0,00
4,0-5	3	1	4	1	0	1	-3	-0,75
Toplam	12	2	14	12	2	14		

TS Toplam kükürt, K Kolay yıkanabilir, Z Zor yıkanabilir



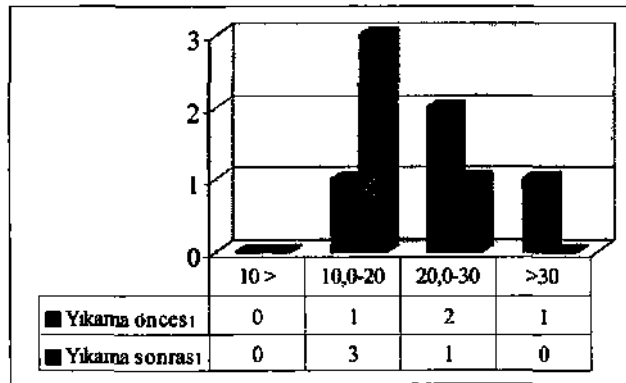
Şekil 6. Yıkama verimliliğinin % toplam kükürt kategorilerine göre dağılımı

Çizelge 11'de % toplam kükürt değerleri % l'lik kükürt artış değerlerine göre saha sayısı göz önüne alınarak gruplandırılmış, yıkama öncesi ile yıkama sonrası toplam saha adetlerinin karşılaştırılması yapılmıştır. Buna göre, yıkama sonrası % 1 'den küçük, % 1-2, % 2-3 toplam kükürt değerlerine sahip saha adedinde artma, % 4-5 aralığında azalma olması, yüksek kükürt değerlerinin yıkama ile daha aşağı değerlere düşebileceğinin (yıkama verimliliğinin) göstergesidir % 3-4 aralığında ise herhangi bir değişiklik olmamıştır.

Çizelge 12 -25+0,5 mm % kül yıkama verimliliği değerleri.

%Kül	Yıkama öncesi			Yıkama sonrası			Yıkama Verimliliği	
	Z	ÇZ	T	Z	ÇZ	T	Sayısal	%
10 >	-	-	-	-	-	-	•	-
10,0-20	1	-	1	3	-	3	2	200
20,0-30	1	1	2	-	1	1	-1	-100
>30	1	-	1	-	-	-	-1	-100
Toplam	3	1	4	3	1	4		

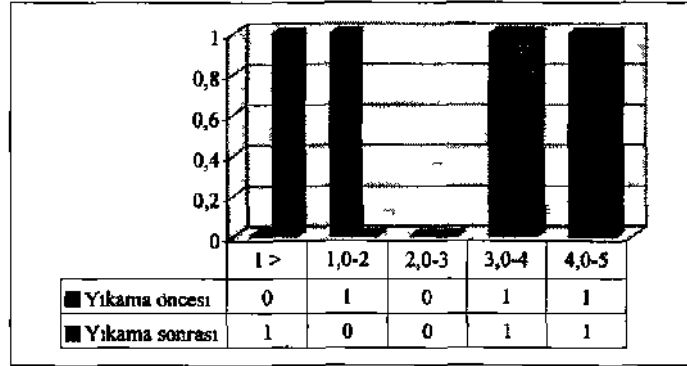
Z Zor yıkanabilir, ÇZ Çok zoryıkanabilir, T Toplam



Şekil 7 Yıkama verimliliğinin % kül kategorilerine göre dağılımı

Çizelge 13 -25+0,5 mm'de % toplam kükürt yıkama verimliliği değerleri.

%TS	Yıkama öncesi			Yıkama sonrası			Yıkama Verimliliği	
	Z	ÇZ	T	Z	ÇZ	T	Sayısal	%
1>	-	-	-	1	0	1	1	100
1,0-2	1	-	1	-	-	0	-1	-100
2,0-3	-	-	-	-	-	-	-	-
3,0-4	-	1	1	-	1	1	0	-
4,0-5	1	-	1	1	-	1	0	-
Toplam	2	1	3	2	1	3		



Şekil 8 Yıkama verimliliğinin % toplam kükürt kategorilerine göre dağılımı

Çizelge 10 ve II'deki değerlendirme, Çizelge 12 ve 13 içinde yapılmış kül değerlerinde bir öncekine göre benzer sonuçlar görülmesine karşın, kükürt değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. MTA tarafından yapılan araştırmalara göre Trakya'nın toplam kömür rezervleri 524,3 milyon ton olarak belirlenmiştir. Ancak bu kömür rezervlerinin % 50'sünden çoğu (269,1 milyon ton) muhtemel ve kaynak kategorisindedir (Çizelge 14) Bu nedenle toplam rezerv olarak verilen miktarın % 40'ın üzerinde risk taşıdığı gözardı etmemek gerekir.

Çizelge 14 Trakya kömür rezervleri (Denurok, 1993)

YER	REZERVLER (Milyon Ton)							
	Görünür		Muhtemel		Kaynak		Genel Toplam	
	A	K	A	K	A+K	K		A+K
1-Edirne-Demirhanlı-Geçkinli *					18,3		56,8	75,1
2-Edirne-Meñç-K Doğanca *						5,7		5,7
3-Edirne-Meñç-Karavusufiu				1				1
4-Edirne-Uzunköprü-Harmanh *						13,5		13,5
5-Edirne-EneZ'Çavuşköy **			1,5					1,5
6-İstanbul-Kemerburgaz-Ağaçlı **			10,5					10,5
7-İstanbul-Silivri-Sinekli		114,2		69,4				183,6
8-Kırklareh-Vize-Topçuköy				34,2				34,2
9-Tekirdağ-Saray-K Yoncall	41,8	31,7						73,5
10-Tekirdağ-Saray-Safaalan	23,8	23,2						47
11-Tekirdağ-Saray-Edirköv *	15,7	4,8						20,5
12-Tekirdağ-Malkara-Ahmetpaşa *				3,1		6,9		10
13-Tekirdağ-Evrenbey-Karamurat						14,4		14,4
14-Tekirdağ-Hasköy-Ibrice *					8,4		25,4	33,8
TOPLAM	81,3	173,9	12	107,7	26,7	40,5	82,2	524,3

A Açık K Kapalı, (\*) incelenen sahalar

Bu rezervin tarafımızdan yapılan çalışmalarda % 16,5'ine karşılık gelen miktarı (86,9 milyon ton) örneklenmiştir (Çizelge 15).

Çizelge15. Rezerv kategorilerine göre incelenen sahalar ve oransal büyüklükleri.

<b>Rezervler (Milyon Ton)</b>			
Rezerv kategorileri	Tüm sahalar	incelenen sahalar	Oran %
Görünür (Açık)	81,3	15,7	19,3
Görünür (Kapalı)	173,9	4,8	<b>2,7</b>
Muhtemel (Açık)	12	10,5	87,5
Muhtemel (Kapalı)	107,7	3,1	<b>2,8</b>
Muhtemel (Açık+Kapalı)	26,7	26,7	<b>100</b>
Kaynak (Kapalı)	40,5	26,1	64,4
Kaynak (Açık+Kap.)	82,2	-	-
<b>TOPLAM</b>	<b>524,3</b>	<b>86,9</b>	<b>16,5</b>

Yıkama sonuçlarına göre, Çizelge 14'de belirtilen sahalardan derlenen örneklerin %90'ı (78,5 milyon ton) seçilen yıkama boyutlarında iyileşebilir özellikler göstermiştir. Bu oran Trakya'nın tüm rezervleri gözönüne alındığında, hemen hemen tamamına yakın bölümünün yıkama çalışmaları ile çevreye duyarlı yakıt elde edilebileceğinin göstergesidir. Ek-1'deki haritadan görüleceği üzere, yoğun örneklemenin yapıldığı Uzunköprü-Meriç-Keşan-Malkara İlçelerinin arasında merkezi bir yerde kurulacak yıkama tesisinin, kömür üreticilerine hem temiz kömür eldesi hemde buna bağlı olarak pazarlama olanağı yüksek bir yakıt sağlayacağı çok açık olarak görülmektedir.

### 3. SONUÇLAR

1. Boyut küçültme ile de olsa, Trakya bölgesine ait 30 sahadan alınan örneklerden 24'ü değerlendirilebilir bulunmuştur.
2. Yapılan -25 + 0,5 mm boyutu yıkama çalışmaları, Türkiye genelinde yapılan çalışmalarda -60+5 mm'de yıkanamaz olarak görülen sahalardan derlenecek yeni örneklerle, boyut küçültülerek olumlu sonuçlar alınabileceğine ilişkin değerli bir veri oluşturmuştur.
3. Yıkama sonuçlarına göre, derlenen Örneklerin % 90' ı seçilen yıkama boyutlarında iyileşebilir özellikler göstermiştir. Bu oran Trakya'nın tüm rezervleri gözönüne alındığında, hemen hemen tamamına yakın bölümünün yıkama çalışmaları ile çevreye duyarlı yakıt elde edilebileceğinin göstergesidir.
4. Değerlendirilebilir kömürler Edirne-Uzunköprü, Edirne-Meriç, Edirne-Keşan ve Tekirdağ-Malkara yörelerinde bulunmaktadır. Kurulabilecek bir yıkama tesisinin yukarıda adı geçen merkezlere en uygun uzaklıkta bir yerde olması gözönüne alınmalıdır. Bu suretle kömür üreticilerine hem temiz kömür eldesi hemde buna bağlı olarak pazarlama olanağı yüksek bir yakıt sağlayacağı çok açık olarak görülmektedir

## KAYNAKLAR

- Demirok, Y., ve Uçakçioğlu, A.** (1993) Dünya'da ve Türkiye'de Linyit, Asfaltit, Taşkömür, Bitümlü şist, Uranyum Rezervleri ve Üretimleri. MTA, Fizibite Etütleri Dairesi yayını, s.37.
- ETBK, **APK Kurulu** (2000) Enerji Tabii Kaynaklar Bakanlığı, APK Kurulu İstatistikleri, Ankara.
- Gökmen, V., Memikoğlu, O., Dağlı, M., Öz, D., ve Tuncalı, E.** (1993) Türkiye Linyit Envanteri. MTA yayını, Ankara, s. 356.
- Kumru, C. ve Şahin, N.** (1990) Tekirdağ-Saray Linyit Kömürünün Yıkanabilirlik Çalışması, MTA, MAT Dairesi, Arşiv no.7054. s.7.
- Önal,G., Acarkan, N. ve Toroğlu, İ.** (1988) İstanbul-Yeniköy Linyitlerinin Zenginleştirilerek Değerlendirilmesi, 6. Kömür Kongresi, Zonguldak, s.275-286.
- Özbayoğlu, G.** (1999) Kömür Yıkama Tesisleri ve Türkiye'deki Durum, Türkiye'nin Kömür Politikaları ve Temiz Kömür Teknolojileri Sempozyumu , Ankara, s. 129-139.
- Şahin, N., Gürpınar, G., Gürsoytrak, E., Kür, M. ve Tuncalı, E.** (1999) Türkiye'nin Önemli Kömür Yataklarından Derlenen Örnekler Üzerinde Yapılan Yıkama Çalışmaları ve Değerlendirilmesi, Türkiye'nin Kömür Politikaları ve Temiz Kömür Teknolojileri Sempozyumu , Ankara, s. 116-128.
- Şahin, N., Gürpınar, G., Gürsoytrak, E., Kür, M. ve Tuncalı, E.** (2000) Türkiye Linyitlerinin Yıkanabilirliği, 12. Kömür Kongresi, KDZ. Ereğlisi / Zonguldak, s. 181-192.
- Ünver, T. ve Ünal, V.** (1999) Türkiye'nin Enerji Planlamasında Linyit Kaynaklarının Yeri. Türkiye II.Enerji Sempozyumu, "2000'lı yıllarda Ulusal Enerji Politikaları", TMMOB-EMO, Ankara, s. 93-110.



## ALPAGUT-DODURGA ATIK KÖMÜRLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

### EVALUATION OF ALPAGUT-DODURGA WASTE COALS

**N.Emre ALTUN ve Cahit HİÇYILMAZ ODTÜ, Maden Müh. Böl, 06531 Ankara**

#### ÖZET

TKİ Çorum-Alpagut Kömür İşletmesi'nde, kömür yıkama işlemi sırasında oluşan ve %71.2\* sini -0,1mm'lik parçacıkların oluşturduğu ince fraksiyon, yol açtığı ekonomik kayıp ve çevresel etkileri nedeniyle, tesis için büyük bir sorun oluşturmaktadır. Toplam üretimin yaklaşık %20'sini oluşturan bu fraksiyonun pazarlanabilir bir ürün haline getirilmesi amacıyla söz konusu İnce fraksiyon numuneleriyle Humphrey Spirali ve Sallantılı Masa kullanılarak zenginleştirme deneyleri yapılmış, elde edilen konsantr ürünlerin kalori değerlerinde Önemli artışlar, kül oranlarında ise dikkate değer düşüşler meydana gelmiştir. Zenginleştirme çalışmalarına ilave olarak, ince fraksiyon numuneleri ve konsantr ürünlerin termogravimetrik yöntemlerle yanma kinetiği ve karakteristikleri de belirlenmiş ve zenginleştirme çalışmalarının sonuçlarının ortaya çıkan aktivasyon enerjileriyle uyum içinde olduğu görülmüştür.

#### ABSTRACT

The fine fraction involving 71.2% -0.1mm particles in the TKİ Çorum-Alpagut Lignite Mine is a great problem for the plant since it causes both economic losses and environmental hazards. In order to obtain a marketable product from this fraction, which comprises of approximately 20% of the total production, concentration experiments with Humphreys Spiral and Shaking Table were performed. Both methods proved to be effective. In addition to these, the combustion characteristics and the kinetics of the samples and the concentrates were determined by thermogravimetric methods and the results of the concentration studies were confirmed with the activation energies of the samples.

## 1. GİRİŞ

Lavvarların atık havuzları hem çevre için büyük bir kirlilik kaynağı oluşturmakta hem de tarım ve benzeri faaliyetler için faydalanabilececek alanlar, atık havuzları sebebiyle kullanılamaz hale gelmektedir. Bu ve benzeri sebepler, günümüzde atık havuzlarını, tüm dünyada kömür endüstrisinin ve lavvarların karşılaştığı en büyük sorunlardan biri haline getirmektedir (Kımarsky, 1998).

Ülkemizde bu sorunla karşılaşan çok sayıda tesisten biride TKİ Çorum Alpagut-Dodurga Linyit işletmesi lavvardır. Çorum bölgesi ve civarının endüstriyel ve ısınma amaçlı kömür ihtiyacını karşılayan bu tesis, saatte 100 ton kapasiteli ve yıkama prensibi Drewboy yıkama havuzu ve ağır ortam siklonuna dayanan, İşletmeciliğini Park Enerji Ltd.'nin yaptığı bir lavara sahiptir (Şekil 1). Tesiste 50-150mm, 18-50mm, 10-18mm ve 0-10mm olmak üzere dört farklı boyutta yıkanmış kömür üretilmektedir. Tesisin akım şemasında, ağır ortam siklonuna ilave olarak, ince devre siklonu ve iri devre siklonu olmak üzere iki siklon daha görev yapmaktadır. Bu siklonlar kömür yıkama işleminden daha çok tükene giden şlam miktarını azaltarak susuzlaştırma işlemine yardımcı olmaktadır.

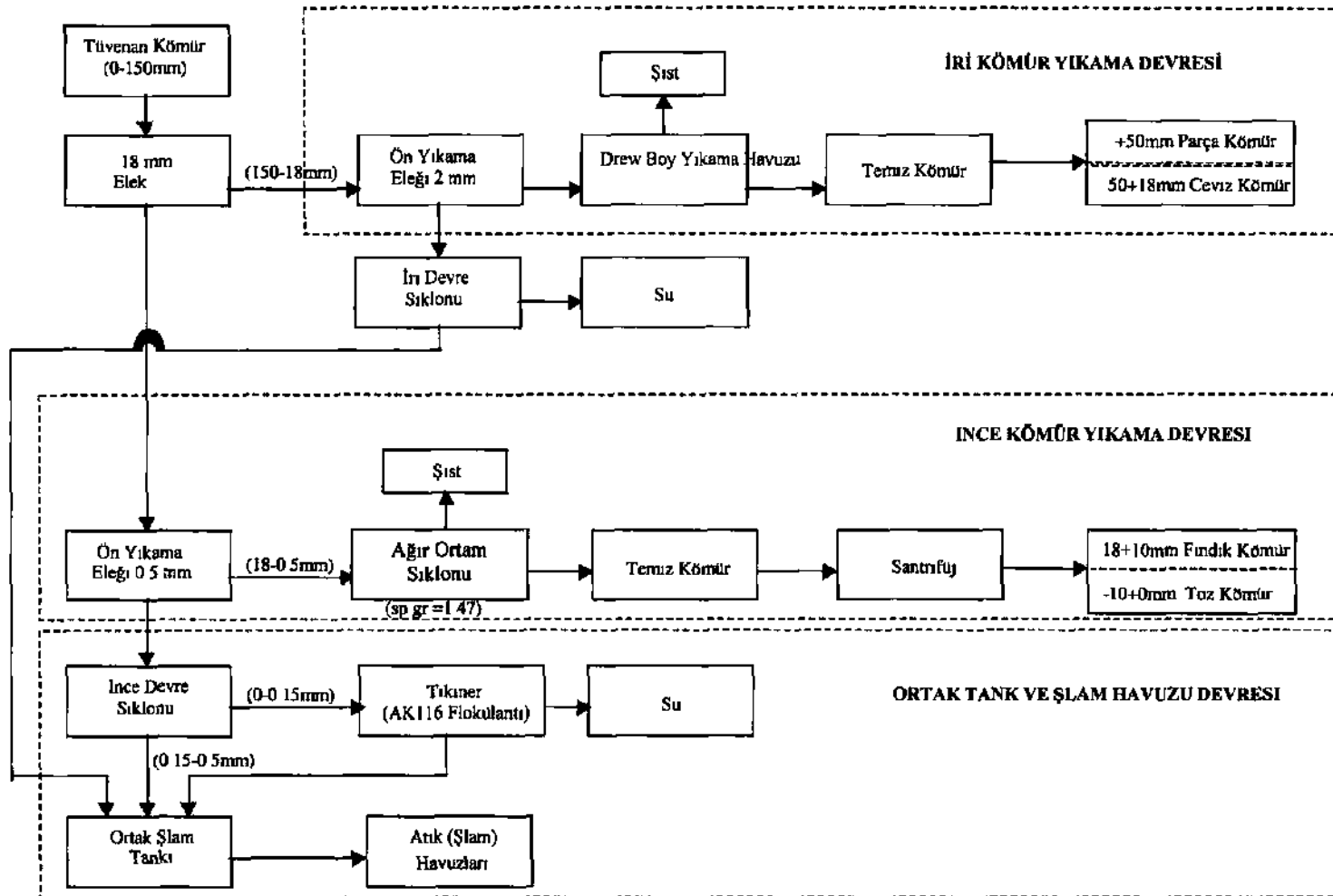
Bu siklonların alt akımları atık olarak ayrılmakta ve tesis çevresinde muhtelif yerlerde bulunan atık havuzlarına pompalanmaktadır. Atık havuzlarına pompalanan bu ince boyuttaki fraksiyon toplam üretimin yaklaşık %20'sini oluşturmakta ve önemli bir kayıp olarak göze çarpmaktadır. Bu büyük kayıp hem tesisin verimini düşürmekte hem de mevcut havuzların hızla dolmasına yol açıp, yakın gelecekte üretimin sekteye uğramaması için atık havuzu olarak kullanılabilen alanların ivedi olarak bulunmasını ve hazırlanmasını gerektirmektedir. Kısacası TKİ Alpagut-Dodurga Linyit işletmesi'ndeki bu ince fraksiyon, çevreye olan olumsuz etkilerinin yanı sıra, tesis için önemli bir ekonomik kayıp olarak ortaya çıkmaktadır.

Atık havuzlarına gönderilen miktarın mümkün olduğunca azaltılması, hem atık havuzu sorununu büyük ölçüde çözecek, hem de ekonomik kayıpları asgari seviyelere çekecektir. Bütün bu nedenlerden dolayı, bu çalışmada, Alpagut Lavari ince boyutlu atıklarından, gravite zenginleştirme yöntemleri kullanılarak, pazarlanabilir konsantre ürün elde etme olanakları araştırılmış ve elde edilen ürünlerin yanma özellikleri ve kinetikleri belirlenmiştir.

## 2. MALZEME VE YÖNTEM

Zenginleştirme deneyleri için TKİ Alpagut-Dodurga Lavvan'ndaki ince devre siklonu, iri devre siklonu ve tükenerden ayrı ayrı alınan %71.2 oranında -0.1mm boyutlu kömür parçacıktan içeren şlam numuneleri kullanılmıştır.

Bu numuneler, termogravimetrik analiz, kalori tayini ve her deneyde eşit miktarda numune ile pulp hazırlanması amacıyla önce susuzlaştırılmış daha sonra tamamen kurutulmuştur. Zenginleştirme deneyleri pulp yoğunluğu %30 olacak şekilde hazırlanmış numunelerle, boyutları 123x64mm olan Wilfley tipi sallantılı masa ve 5 kompartmanlı 24 AM CC marka Humphrey Spirali kullanılarak yapılmıştır.



Şekil I. TKİ Alpagut-Dodurga Linyit İşletmesi Lavvan Akım Şeması

Numunelerin ve elde edilen konsantre ürünlerin yanma özellikleri ve kinetiklerinin tayini, Polymer Laboratories 1500 PL TGA marka termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. Termogravimetrik analizler için söz konusu cihazın yanma hücresinin içine yerleştirilen platin kefeye 26mg'lık numuneler konulmuş ve bu numuneler cihazın fırınında 10 C/dakika'lık sabit hız ve 15ml/dakikalık bir hava akımı sağlayarak, oda sıcaklığından 900°C'a kadar yakılmış, tepkime esnasında meydana gelen ağırlık değişimleri sürekli olarak bilgisayar ortamına aktarılmış ve kaydedilmiştir. Numuneler ve elde edilen konsantre ürünlerin kalori değeri tayinleri için ise Parr marka oksijen bombası tipi kalorimetre kullanılmıştır. Deneylerden önce termogravimetrik analiz cihazı hem sıcaklık hem de ağırlık değişimlerinin doğru olarak belirlenebilmesi için kalibre edilmiş ve TG deneyleri tekrarlanabilir neticelerin elde edilmediğinin anlaşılması amacıyla 2-3 defa tekrarlanmıştır.

### 3. BULGULAR VE İRDELENMESİ

#### 3.1 Humphrey Spirali Deneyleri

Humphrey Spirali kullanılarak, ince devre siklonu, iri devre siklonu alt akımları ve tikiplerden alınan numunelerin her biri ile ayrı ayrı zenginleştirme deneyleri yapılmıştır. Humphrey Spirali ile kömür yıkaması uygulamalarında %30'luk pulp yoğunluğunun sağladığı performans ve iyi sonuçlar nedeniyle, tüm deneylerde pulp yoğunluğu olarak bu oran kullanılmıştır, ince devre siklonu, iri devre siklonu ve tikiplerden alınan numunelerin zenginleştirme öncesi ve sonrasındaki kalori değerleri ile kül yüzdeleri ve zenginleştirme işlemine ait randımanlar Çizelge 1'de görülmektedir.

Çizelge 1. ADL işletmesi Şlam Numunelerinin Humphrey Spirali ile Zenginleştirme Sonuçları

Numune Kaynağı	Kül (%)	Randıman (%)	Kalori Değeri (kcal/kg)
ince Devre Siklonu	36.36	.	3358
İnce Devre Siklonu Konsantre	28.26	70.0	4081
ince Devre Siklonu Atık	53.18	30.0	1929
İri Devre Siklonu	32.62	-	3932
iri Devre Siklonu Konsantre	25.14	81.9	4137
iri Devre Siklonu Atık	43.03	18.1	3002
Tikipler	53.77	-	2209
Tikipler Konsantre	49.12	58.4	2301
Tikipler Atık	56.11	41.6	1822

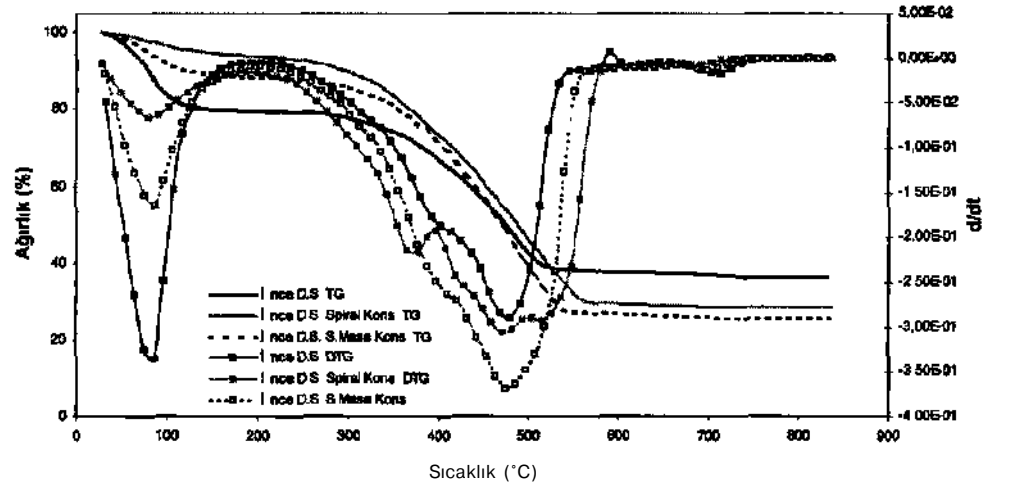
Deneylerden sonra, her üç numuneden de konsantre ve atık olmak üzere iki ürün elde edilmiş ve bu iki ürün kullanılarak termogravimetri deneyleri ve kalori değeri tayinleri yapılmıştır. Spiral ile yapılan zenginleştirme deneyleri, randıman açısından ince ve iri devre siklonlarından alınan numunelerde tatmin edici sonuçlar vermesine rağmen, tikipler numunesiyle yapılan deneyde ayırım işlemi güç olmuş ve aynı başarı elde edilememiştir (Çizelge 1).

Termogravimetri deneyleri sonucunda, İnce ve iri devre siklonları alt akımları konsantre ürünlerinin kül yüzdelerinin sırasıyla %36.36'dan %28.26'ya ve %32.62'den %25.14'e düştüğü ve kalori değerlerinin de arttığı gözlemlenmiştir (Çizelge 1, Şekil 2, 3). Bununla birlikte, tikiplerden alınan numuneyle yapılan deney sonucunda elde edilen

konsantrenin kül oranında daha düşük bir azalma meydana gelmiştir (Çizelge 1, Şekil 4). Yine tikiner numunesinden elde edilen konsantrenin kalori değerindeki artış da, diğer iki siklonun alt akımlarından elde edilen konsantrelerin kalori değerlerindeki artışlar kadar yüksek değildir (Çizelge 1 ).

Konsantre ürünlerden elde edilen sonuçlara benzer olarak, ince ve iri devre siklonlarının alt akımlarından elde edilen atıkların kül yüzdelerinde zenginleştirme öncesi değerlere göre önemli bir yükselme, kalori değerlerinde ise gözle görülür bir düşüş meydana gelmiştir. Fakat tikinerden alınan numuneden elde edilen atık ürünün kül yüzdesinde küçük bir artış, kalori değerinde ise küçük bir azalma olmuştur (Çizelge 1 ).

Humphrey Spirali ile yapılan deneylerden elde edilen veriler ve ortaya çıkan randıman değerleri ışığında, bu işlemin İnce ve iri devre siklonları alt akımları için etkili olduğu ve elde edilen konsantre ürünlerin niteliklerinin gerek kül yüzdeleri gerekse kalori değerleri açısından konsantrasyon Öncesine göre belirgin bir şekilde yükseldiği, fakat aynı başanın tikinerden alınan numuneye yapılan deneylerde tekrarlanmadığı söylenebilir. Bu iki farklı sonucun sebebi, tikiner tankına, kömür taneciklerinin çökeltme hızlarını arttırmak amacıyla atılan AK 116 flokülantın yüksek miktarda kullanılmasıdır. Tikiner tankında yüksek konsantrasyonda bulunan AK 116 flokülantın etkisinden dolayı, tikinerden alınan numunedeki kömür tanecikleri sıkı bir şekilde aglomere olmuşlar ve buna bağlı olarak, zenginleştirme işlemi sırasında etkili bir ayırım ve konsantrasyon gerçekleştirilememiştir.



Şekil 2. İnce Devre Siklonu Alt Akımı ve Konsantre Ürünlerine Ait TG/DTG Grafikleri

### 3.2 Sallantılı Masa Deneyleri

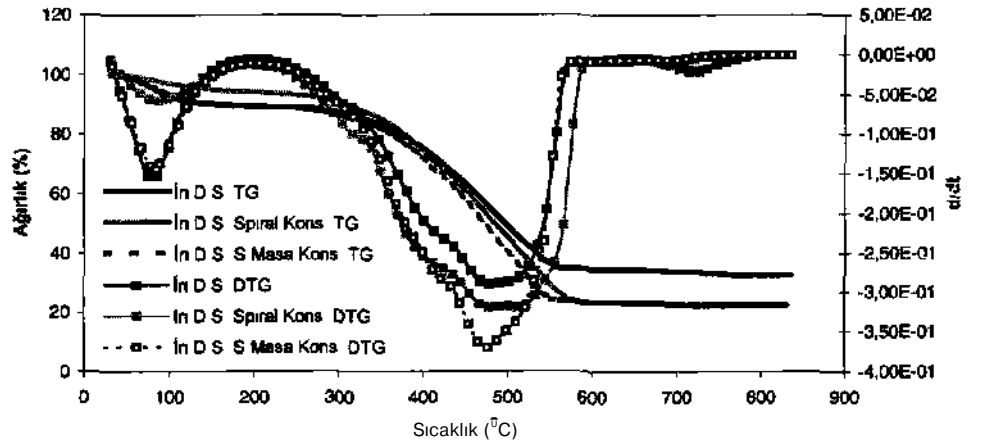
Humphrey Spirali deneylerinde olduğu gibi sallantılı masa deneyleri de pulp yoğunlukları yaklaşık %30 olan ince ve iri devre siklonları alt akım ve tikiner numuneleriyle yapılmıştır. Bu yöntemde de, ince ve iri devre siklonları alt akımı numuneleriyle yapılan deneylerde tatmin edici randıman değerleri ortaya çıkmış ve söz konusu numunelerden elde edilen konsantre ürünlerin kül yüzdelerinde sırasıyla

%36.36'dan %25.41'e ve %32.62'den %22.44'e olmak üzere önemli düşüşler meydana gelmiştir (Çizelge 2, Şekil 2, 3). Kül yüzdelerindeki bu azalmalara paralel olarak konsantre ürünlerin kalori değerleri de zenginleştirme öncesi değerlere göre önemli ölçüde yükselmiştir (Çizelge 2). Bununla birlikte, tükiner numunesiyle yapılan sallantılı masa deneyi *sonucu* elde edilen konsantre ürünün kül yüzdesinde küçük bir azalma, kalori değerinde ise yine küçük bir artış meydana gelmiştir (Çizelge 2, Şekil 4). Yine tükiner numunesiyle yapılan zenginleştirme işleminin randımanının da diğer iki numuneden elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında düşük olduğu görülmektedir.

Sallantılı masa deneyleri sonucu elde edilen atıklardaki durum da aynı doğrultuda olup, ince ve iri devre siklonları alt akım numunelerinden elde edilen atık ürünlerin kül yüzdeleri sırasıyla %36.36'dan %68.32'ye ve %32.62'den %64.59'a yükselmiş ve kalon değerlerinde de Önemli düşüşler meydana gelmiştir. Bundan önceki aşamalarda olduğu gibi, tükiner numunelerinden elde edilen atık ürünün kül yüzdesindeki artışın ve kalori değerindeki azalmanın ince ve iri devre siklon alt akım numunelerinden elde edilen atık ürünlerdeki değişimler kadar yüksek olmadığı görülmektedir (Çizelge 1&3).

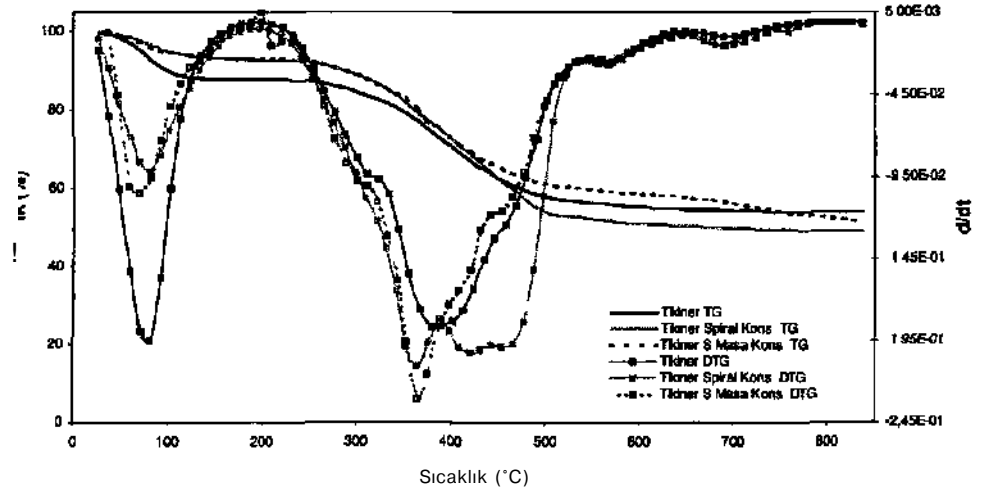
Çizelge 2. ADL işletmesi Şlam Numunelerinin Sallantılı Masa ile Zenginleştirme Sonuçları

Ürün	Kül(%)	Randıman (%)	Kalori (kcal/kg)
<b>ince Devre Siklona</b>	<b>36.36</b>		<b>3358</b>
ince Devre Siklonu Konsantre	25.41	70.9	4364
ince Devre Siklonu Atık	68.32	29.1	1504
<b>iri Devre Siklonu</b>	<b>32.62</b>		<b>3932</b>
iri Devre Siklonu Konsantre	22.44	76.11	4480
iri Devre Siklonu Atık	64.59	23.89	2059
<b>Tükiner</b>	<b>53.77</b>		<b>2209</b>
Tükiner Konsantre	51.22	55.13	2242
Tükiner Atık	54.18	44.87	1907



Şekil 3. İri Devre Siklonu Alt Akımı ve Konsantre Ürünlerine Ait TG/DTG Grafikleri

Yapılan deneyler sonucunda, ince ve iri devre alt akımlarının sallantılı masa yöntemiyle de zenginleştirilebileceği, kül oranlarında elde edilen azalma, kalori değerlerinde meydana gelen artışlar ve ortaya çıkan randıman değerlerinden açıkça görülmektedir. Bu yöntemin de tikiner numunesiyle yapılan deneylerde başarılı neticeler vermemesinin sebebi ise, Humphreys Spirali deneylerinde olduğu gibi, yüksek miktardaki AK 116 flokülantının etkisi sonucu kömür taneciklerinin proses uygulaması esnasında birbirlerinden ayrılmayıp ve bu sebeple belirgin bir zenginleştirmenin elde edilemeyişidir.



Şekil 4. Tikiner Numunesi ve Konsantre Ürünlerine Ait TG/DTG Grafikleri

### 3.3 Kinetik Analiz

Kömürün yanma reaksiyonu gerek içerdiği aşamalar, gerekse bu aşamalarda kömürün petrografik ve mineralojik yapılaşma bağlı olarak meydana gelen çok sayıda tepkime ve aktivite sebebiyle oldukça karmaşık bir yapıya sahiptir (Hiçyılmaz, 2000). Buna bağlı olarak kömürün yanma kinetiği ve modellemesinde bir çok özelliğin zamana ve sıcaklığa bağlı değişiminin göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

Bu çalışmada, Alpagut-Dodurga Linyit İşletmesi'nden alınan şlam numunelerinin ve bu numunelerden elde edilen konsantre ürünlerin termogravimetrik analizleri sonucu elde edilen verilerin kinetik modellemesi ve numune ve konsantrelerin kinetik ve yanma özelliklerinin belirlenmesi için Coats & Redfern metodu kullanılmıştır.

Coats ve Redfern tarafından geliştirilen ve TG/DTG analizleri sonucu elde edilen verilere kolaylıkla uygulanabilen bu metodun formüle edilmiş genel hali;

$$\ln \left[ - \left( \frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right) \right] = \ln \left( \frac{A_r R}{\beta} \right) \left[ 1 - \frac{2RT}{E} \right] - \frac{E}{RT} \quad [1]$$

şeklindedir (Altun, 2001). Bu formülede;

$a = t$  zamanında yanmış olan fraksiyon  
 $A_r$  = Arrhenius sabiti  
 $E$  = Aktivasyon enerjisi  
 $T$  = Sıcaklık  
 $R$  = Gaz sabiti  
 $\beta$  = Lineer ısıtma hızı  
 $n$  = Reaksiyon derecesi

anlamına gelmektedir. Reaksiyon derecesinin 1 olarak alınması durumunda formül aşağıdaki şekli alır;

$$\ln \left[ - \left( \frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right) \right] = \ln \left( \frac{A_r R}{\beta E} \right) \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{RT} \quad [2]$$

Coats & Redfern formülünde yer alan ve  $t$  zamanında yanmış olan fraksiyona eşit olan  $a$  değerinin matematiksel açılımı ise;

$$\alpha = \frac{(W_0 - W_f)}{(W_0 - W_f)} \quad [3]$$

şeklinde dir. Bu formülde  $W_0$ , numunenin reaksiyon öncesindeki ilk ağırlığı,  $W_f$ , numunenin  $T$  sıcaklığındaki ağırlığı,  $W_f$  ise numunenin analiz sonunda geride kalan ağırlığına eşittir.

Elde edilen veriler kullanılarak  $n=1$  için çizilen  $\ln \left[ - \left( \frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right) \right]$  değerine karşılık  $\frac{1}{T}$  grafiğinin ya da  $l$ 'den farklı reaksiyon dereceleri için çizilen  $\ln \left[ \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$  değerine

karşılık  $\frac{1}{T}$  grafiğinin eğimi  $\frac{-E}{K}$ 'ye eşit olmaktadır ve seçilen reaksiyon dereceleri için

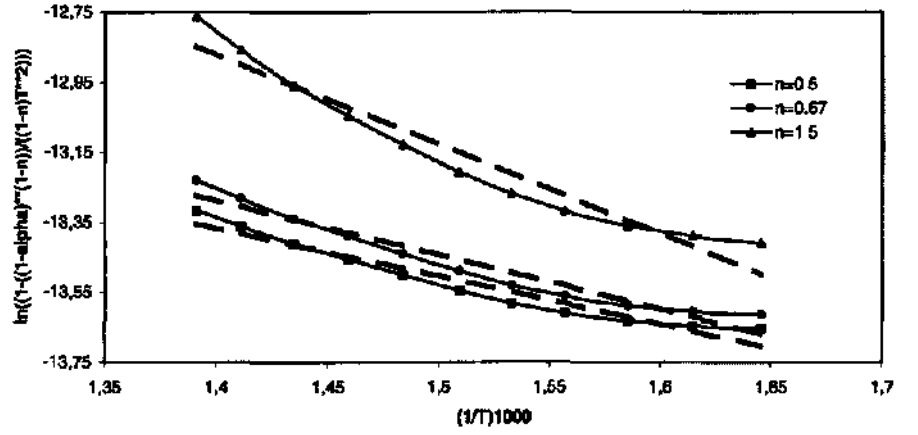
çizilen grafiklerden en yüksek korelasyon katsayısına sahip olanının eğiminden söz konusu numunenin aktivasyon enerjisi belirlenmektedir (Özbaş, 2000).

Alpagut-Dodurga şlam numunelerinin TG/DTG grafikleri incelendiğinde genel olarak üç farklı reaksiyon bölgesi görülmektedir. 1. Bölge reaksiyon sırasında numunenin neminin buharlaştığı, 2. Bölge uçucu maddelerin kaybedildiği ve numunedeki sabit karbonun yandığı, 3. ve son bölge ise numunenin içerdiği mineral yapıdaki maddelerin bozuluma uğrayıp yandığı bölgedir. Deneylerde kullanılan numuneler ve bu numunelerden elde edilen konsantre ürünlerin yanma kinetiklerinin dolayısıyla kolay tutuşma ve yanmaya yatkınlıklarının belirlenmesi amacıyla kullanılan Coats & Redfern metodu'nda 2. yani uçucu maddelerin uzaklaştırılıp sabit karbonun yandığı bölgeler gözönüne alınmıştır. Coats & Redfern metodu dört ayrı reaksiyon derecesi ( $n=0.5, 0.67, 1, 1.5$ ) için uygulanmış (Şekil 5, 6) ve her numune ve konsantre ürünler için değişik reaksiyon derecelerinde elde edilen grafiklerden en yüksek korelasyon katsayısına sahip olanın eğiminden söz konusu numunenin aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

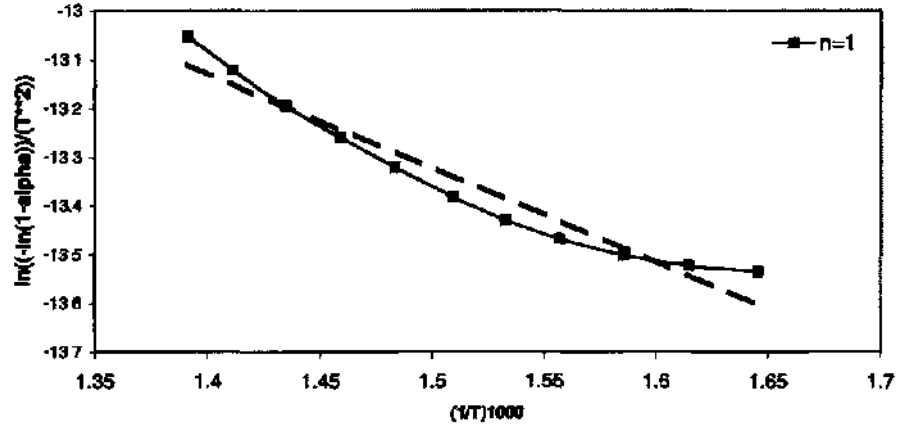
Aktivasyon Enerjisi kavramı, kömürün tutuşmaya olan yatkınlığını ve yanma kolaylığını yansıtan bir konsepttir. Çizelge 3'te verilmiş olan aktivasyon enerjisi



değerleriyle, uygulanmış olan zenginleştirme yöntemlerinin numuneler üzerindeki etkileri görülmektedir. Bu değerler göz önüne alındığında, ince ve iri devre siklonları alt akımlarından elde edilen konsantre ürünlerin aktivasyon enerjilerindeki düşüşler, her iki zenginleştirme işleminin de numuneler üzerinde etkili ve başarılı olduğunu göstermektedir. Bu numunelerle yapılan zenginleştirme deneyleri sonucunda, kömürün kalitesini düşüren gang türü minerallerin büyük bir bölümü uzaklaştırılmış ve buna bağlı olarak da elde edilen konsantre ürünlerin aktivasyon enerjisi değerleri, konsantrasyon işlemi öncesi değerlere göre önemli ölçüde azalmıştır. Bununla beraber, tikiner numunesinden elde edilen konsantre ürünün aktivasyon enerjisindeki azalma, zenginleştirme işlemlerinin AK 116 flokülantı'ndan dolayı etkisiz kalmasından dolayı çok büyük değildir. Çalışma sonucunda elde edilen termogravimetrik ve kinetik analiz neticeleri aynı eğilimi göstermekte ve bir başka deyişle ortaya çıkan aktivasyon enerjileri de ince ve iri devre siklonları alt akımlarının zenginleştirilebileceğini ve fi o külantın tikinerden alınan numune üzerindeki olumsuz etkisini ortaya koymaktadır.



Şekil 5. İnce Devre Siklonu Alt Akımı Numunesinin n=0.5, 0.67, 1.5 İçin Coats & Redfern Eğrileri



Şekil 6. İnce Devre Siklonu Alt Akımı Numunesinin n=1 İçin Coats & Redfern Eğrisi

Çizelge 3. TKİ ADL İşletmesi Şlam Numuneleri ve Konsantrelerinin Aktivasyon Enerjileri

Numune	Zenginleştirme Yöntemi	Aktivasyon Enerjisi (kJ/mol)
<b>İnce Devre Siklonu</b>		<b>21.37</b>
İnce Devre Siklonu Konsantresi	Humphreys Spiral	18.5
İnce Devre Siklonu Konsantresi	Shaking Table	18.2
<b>İri Devre Siklonu</b>		<b>20.8</b>
İri Devre Siklonu Konsantresi	Humphreys Spiral	18.1
İri Devre Siklonu Konsantresi	Shaking Table	17.8
<b>Tikiner</b>		<b>26.4</b>
Tikiner Konsantresi	Humphreys Spiral	25.5
Tikiner Konsantresi	Shaking Table	26.0

#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

TKİ Alpagut-Dodurga Linyit İşletmesi'ndeki kömür yıkama işlemi sonucunda ortaya çıkan ince boyutta kömür tanecikleri içeren şlamın değerlendirilmesi ve bu yolla atık miktarını azaltmayı amaçlayan bu çalışmada elde edilen sonuçlar ve bu sonuçlara bağlı öneriler şunlardır:

- 1- Yapılan deneyler sonucunda, ince ve iri devre siklonları alt akımlarının hem Humphrey Spirali hem de Sallantılı Masa yöntemleri ile elde edilen konsantre ürünlerinin kül yüzdelerinde ve aktivasyon enerjilerinde önemli azalmalar, kalori değerlerinde ise dikkate değer yükselmeler meydana gelmiş ve ince ve iri devre siklonları alt akımlarının, elde edilen randıman değerlerinin de ışığında, her iki yöntemle de zenginleştirilebileceği ortaya çıkmıştır.
- 2- Tikinerden alınan numuneyle yapılan konsantrasyon deneylerinde ise her iki yöntemde de istenilen sonuçlar ve randıman elde edilememiş, zenginleştirme sonucu ortaya çıkan ürünün niteliğinde konsantrasyon Öncesi değerlere göre önemli bir iyileşme meydana gelmemiştir. Her iki yöntemin de tikiner numunesinin zenginleştirilmesinde başarısız olmasının sebebi, kömür taneciklerinin tikiner tankı içerisinde bulunan yüksek miktardaki AK 116 flokülantı dolayısıyla sıkı bir şekilde aglomere olmuş durumda olmalarıdır.
- 3- Humphrey Spirali ve Sallantılı Masa yöntemlerinin uygulanması sonucunda TKİ Alpagut-Dodurga Linyit İşletmesi'nde şu an atık havuzlarına gönderilen %71.2 oranında -0.1mm boyutlu kömür tanecikleri içeren şlam fraksiyonunun gravite zenginleştirme yöntemleriyle zenginleştirilebileceği ve bu zenginleştirmeye bağlı olarak şu an atık olarak tesisten atık havuzlarına pompalanan toplam miktarın yaklaşık %70'ünün konsantre ürün olarak kazanılabileceği ortaya çıkmıştır. Bu da, atık havuzlarına gönderilen miktarın toplam üretime oranının %6-7'ler civarına düşürülmesi anlamına gelmekte ve dolayısıyla atık havuzu sorununu büyük ölçüde çözeceğini göstermektedir. Ayrıca çalışma değişkenlerinin ayarlanması ve

optimizasyonu ve sistematik denemelerle zenginleştirme işleminin verimliliği daha da yükseltilebilir.

- 4- işletme lavvarının akım şemasında yapılacak değişim, ilave ve/veya modifikasyonlar sonucu, tesisteki şlam sorunu büyük ölçüde çözülmüş olacak, dolayısıyla hem atık havuzu problemi şu anda olduğu gibi ciddi boyutlara ulaşmayacak, hem de kullanılan AK 116 miktarının azalması sebebiyle üretim maliyetlerinde bir düşüş mümkün olacaktır.
- 5- Gelecekte bu İnce fraksiyonun zenginleştirilmesi durumunda elde edilebilecek ürün endüstriyel ya da konut kullanımı için yeterli iriliğe sahip olmamakla birlikte, Alpagut-Dodurga kömürleri için optimum briketleme koşullarının belirlenmesi sonrasında, ortaya çıkacak konsantre ürünün kömür briketi üretiminde değerlendirilmesi mümkündür ve pazarlama sorunu da bu yöntemle ortadan kaldırılabılır.

## 5. KAYNAKLAR

- Kirnarsky, A. and Sbitnev, M.** (1998) Development of spiral separation technology for coal slimes treatment. *Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Symposium on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mineral Production*, Ankara, Turkey, Rotterdam: Balkema, pp 659-662.
- Altun, N.E., Hiçyılmaz, C. and Kök, M.V.** (2001) Effect of Different Binders on the Combustion Properties of Lignite Part II: Effect on Kinetics. *Journal Of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 65 pp.797-804.
- Hiçyılmaz, C and Altun N.E.** (2000) Focusing on the combustion properties of binder added coal. *Mineral Processing on the Verge of the 21<sup>st</sup> Century*, Antalya, Turkey, Rotterdam: Balkema, pp. 441-446.
- Özbaş, K.E.** (2000) Combustion Characterization of Raw and Cleaned Coals by Thermal Methods. *ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, Ankara, pp. 114-115.



## **KÖMÜR FLOTASYONUNDA BAKTERİ İLAVESİNİN PİRİTİK KÜKÜRT UZAKLAŞTIRMASINA ETKİSİ**

### **EFFECT OF ADDITION OF BACTERIA IN COAL FLOTATION FOR PYRITIC SULPHUR REMOVAL**

**Ferihan GÖKTEPE**, *Balıkesir Üniversitesi, Meslek Yüksekokulu, Balıkesir*

#### **ÖZET**

Bu çalışmada flotasyon ve flotasyon ortamına bakteri ilavesi ile (bio-flotasyon) kömürden piritik kükürdün uzaklaştırılma olasılığı araştırılmıştır. Deneylerde toplam kükürt oranı %5.2, piritik kükürt oranı %3.9 ve organik kükürt oranı %1.21 ile %18.44 oranında kül içeren kömür numunesi kullanılmıştır. Bütün deneyler Denver flotasyon hücresinde gerçekleştirilmiştir. Kömürün boyut dağılımı  $d_{70}$  125 $\mu$ m'dir. Başlıca değişkenler pH, reaktif çeşidi, pülp yoğunluğu ve değişik miktarlardaki *Thiobacillus ferrooxidans* tipi bakteri ile kondisyonlamak olmuştur. Bu değişkenlerin kömür numunesindeki kükürt ve kül içeriğine etkileri incelenmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki kollektör ve bakterinin birlikte kullanıldığı zaman %42 piritik kükürt uzaklaştırması %70 verimle, 3.5 % S ve 12 % kül içeren bir konsantrasyonla elde edilmiştir.

#### **ABSTRACT**

In this study, the possibility of sulphur removal of coal by flotation and addition of bacteria in flotation systems (bioflotation) was investigated. In the experimentation, coal sample with 5.2 % total sulphur and 3.99 % pyritic and 1.21 % organic sulphur with 18.44% ash was investigated. All the tests were carried out in Denver flotation cell. The size distribution of coal was  $d_{70}$ 125 $\mu$ m. The main parameters were pH, type of reagents, pulp density and conditioning by different amount of bacteria, *Thiobacillus ferrooxidans*. The effects of these parameters on the coal sample for sulphur and ash content was considered. The results showed that concentrate of 3.5 % S and 12 % ash content concentrate with 42 % of pyritic sulphur removal was achieved with 70 % recovery by weight when collector and bacteria were used together.

## 1. GİRİŞ

Kömür birçok safsızlık içeren heterojen bir malzemedir. Bunlar onun özelliklerini ve sonuçta da onun kullanım potansiyelini etkiler. Sorun yaratan kirlilikler, ana olarak kül oluşturan mineraller ve kükürttür. Bazı mineral safsızlıklar kömürün yapısı içinde dağılmış halde bulunurken, bazıları madencilik işlemlerinden kaynaklanmakta; bazıları ise organik yapının bir parçası olarak bulunmaktadır. En fazla ilgilenilen kirlilik kükürt olup, kömür içinde organik, sülfat ve piritik olmak üzere üç şekilde bulunur. Organik kükürt kömürün bir parçasıdır, inorganik kükürt ise pirit ve markasit mineralleri şeklinde, ya da sülfat şeklinde bulunur. Bunlardan piritik kükürt, inorganik kükürtün genelde ana kaynağıdır ve eğer makul derecede serbestleşmişse, temizleme yöntemlerinden gravite, manyetik ya da flotasyon yöntemleri ile kolayca ayrılabilir (Leonard, 1979 and Wilis, 1988). Flotasyon, genelde ince boyutta temizleme işlemlerinde en fazla kullanılan yöntemdir ve mineral safsızlıklar ile kömürün arayüzey özellikleri arasındaki farklılıktan yararlanır (Atkins et. al., 1985). Kömür flotasyonunu etkileyen ana faktörler, parça boyutu, pülp yoğunluğu, oksidasyon, kömürün yaşı, pH ve suyun karakteridir. Geleneksel flotasyonda kömür hidrofobik ve diğer içerikler hidrofiliktir. Ancak, piritin kömür ile benzer flotasyon özelliklerine sahip olduğu ve sonuçta da piritin temiz kömür ürününde konsantre olduğu görülmektedir (Leonard, 1979). Geleneksel flotasyonla optimum koşullarda bazen %50'ye varan piritik kükürt uzaklaştırılmasına ulaşılabilmektedir.

Kömür hazırlamada, geleneksel flotasyon işlemi sırasında Thiobacillus ferrooxidans tipi bakteri kullanarak piritin yüzey özellikleri değiştirilebilir ve hidrofilik yapılabilir (Pooley et.al.1983). Böylece, bioflotasyon tekniği ile çok ince boyutta dağılmış piritin bastırılmasının mümkün olabileceği ileri sürülmüştür (Leonard, 1979). Bakterilerin piriti okside edebilme yeteneğinde olduğu, böylece bastırılmasının mümkün olduğu Pooley ve arkadaşları (1983) tarafından belirtilmiştir. Atkins et.al. 1987 piritin, kısa bir süre bakteri ile muamelesinin onun köpük flotasyonu karakterlerini önemli bir şekilde etkilediğini göstermiştir. Cough (1985) tarafından atıfta bulunulan Attia ve Elzaky, 15 dakikadan daha kısa bir süre bakteri ile ön kondisyonlamanın pirit flotasyonunda kabaca % 40 azalmaya neden olduğunu belirtmiştir. Yine Doğan ve arkadaşları (1985) 4 saat gibi bir süre ile bakterilerle şartlandırma ile piriti hidrofil hale getirdikten sonra flotasyon işlemi uygulamışlar ve kömürü yüzdürerek, piritik kükürt içeriğini, %78 verimle, % 77 uzaklaştırabilmişlerdir. Böylece, bakteri ile muamele ve flotasyon işlemlerinin birlikte uygulanması ile kömürden piritik kükürdün fiziksel olarak uzaklaştırılmasının alternatif bir yol olarak görülebileceği öne sürülmüştür (Pooley et. al. 1983).

Kömürde en fazla karşılaşılan kirlilik olan İnorganik kükürt önemli bir faktör olup, araştırmacılar için başlıca araştırma konusu olmuştur. Bu çalışmada, flotasyon sistemine bakteri ilavesi ile piritin bastırılması ve dolayısıyla kömürden kükürdün uzaklaştırılma olasılığı pH, pülp yoğunluğu, kondisyonlama süresi ve reaktif kullanılması gibi değişkenler ile incelenmiştir.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 2.1 Malzeme

Bu deneysel çalışmada toplam kükürt içeriği %5.2 olan bir kömür numunesi kullanılmıştır. Piritik kükürt yüksek kükürt içeriğinin ana kaynağıdır. Sülfattan gelen kükürtün önemli olmadığı saptanmıştır. Kömür numunesi -5 mm' ye kırılmış daha sonra  $\phi$  125 mikron boyutunu elde etmek için numune öğütülerek 60 °C'de kurutulmuş ve plastik torbalarda saklanmıştır. Kömürün kül, nem ve uçucu madde miktarı ve kükürt analizleri B.S. 1016'da tanımlandığı şekilde yapılmıştır. Deneysel çalışmada kullanılan kömür numunesinin analizleri Çizelge 1.'de verilmiştir.

Çizelge 1. Kömür numunesinin analiz sonuçları.

	Nem %	Uçucu madde %	Kül %	Toplam S %	Piritik S %	Organik S %
Kömür	0.92	33.13	18.44	5.20	3.99	1.21

Kömürdeki toplam kükürt analizi, İngiliz standartlarından BS 1016'da belirtildiği gibi, yüksek sıcaklıkta yakma metodu ile yapılmıştır. Piritik kükürt, çözündürme ve Fe'nin Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi ile analiziyle saptanmıştır. Toplam kükürt ve piritik kükürt arasındaki fark organik kükürt olarak hesaplanmıştır.

Kömür numunesinin boyut dağılımı ile her fraksiyonun kül ve kükürt içerikleri Çizelge 2'de verilmiştir. Boyut incelidikçe kül ve kükürt içeriğinin düştüğü görülmektedir. Ancak numunenin yaklaşık %40'ı 20 mikron altında olduğundan, kükürt dağılımının %35'i bu fraksiyonda kalmaktadır.

Çizelge 2. Kömür numunesinin boyut dağılımı ve bunların kül ve kükürt içerikleri.

Boyut (mm)	Ağırlık	Kül (%)	Toplam S (%)	S Dağılımı %
+ 0.300	4.83	24.55	4.94	4.73
-0.300 + 0.180	11.66	22.67	7.81	18.03
-0.180 + 0.125	8.67	17.32	6.02	10.33
-0.125 + 0.090	8.67	15.43	5.04	8.65
-0.090 + 0.063	6.73	14.24	4.57	6.09
-0.063 + 0.020	19.52	13.25	4.32	16.69
-0.020	39.92	20.13	4.49	35.48
Beslenen	100.00	18.44	5.20	100.00

Deneylerde yıllardır Cardiff Üniversitesi'nde çeşitli kükürt konsantreleri üzerinde yetiştirilen, demiri okside eden Thiobacillus ferrooxidans bakterisi kullanılmıştır. Bakteriler santrifüj ile ayrılıp yıkanmış ve 25 ml'lik bakteri 1000 ml (pH 2'lik) saf su içinde yeniden suspanse edilerek flotasyon hücresine değişik miktarlarda ilave edilmiştir.

## 2.2 Yöntem

Flotasyonda, laboratuvar ölçeğindeki Denver tipi flotasyon ünitesi 1 litrelik hücrede dakikada 900 devir hızla ve hava miktarı dakikada 5 litre olacak şekilde ayarlanarak kullanılmıştır. Köpürtücü olarak Aerofroth 65 (20 ul/l derişiminde ) kullanılmış ve flotasyona 6 dakika devam edilmiştir. Numunenin kondisyonlanması pülpe kollektor ilavesinden sonra 2 dakika sürdürülmüştür. Değişkenler; değişik miktarda bakteri ilavesi, değişik kondüsyonlama süresi, pülp yoğunluğu, pH ve reaktif ilavesi olmuştur.

Bütün ürünler filtre edilmiş ve 60 °C'de kurutulmuştur. Daha sonra ürünlerin kükürt ve kül içerikleri B.S. 1016'ya göre analiz edilmiştir.

## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 3.1 Pülp yoğunluğunun etkisi

Genelde, kömür flotasyonunda pülp yoğunluğu ortalama %7 olmak üzere %3 ile %25 arasında değişir. Somasundaran'a göre (1984) kömür flotasyonunda optimum pülp yoğunluğu %12 'dir. Pülp yoğunluğu parça boyutuna göre ayarlanır, daha iri boyutlarda daha yüksek pülp yoğunlukları ve daha ince boyutlarda ise daha düşük pülp yoğunluğu alınır. Daha temiz köpük ürünü genelde düşük pülp yoğunlukları ile elde edilirken, düşük pülp yoğunluklarında randıman daha düşük olmaktadır (Somasundaran, 1984).

Çizelge 3 pülp yoğunluğunun etkisini göstermektedir. Ortama bakteri çözeltilisinden 0.1 ml/l miktarında ilave edilmiş ve köpürtücü ilavesinden önce 10 dakika kondisyonlanmıştır. Pülp pH'sı ayarlanmamış ancak ölçümler pH'ın 4-5 arasında değiştiğini göstermiştir. Çizelge 3'te görüldüğü gibi, düşük pülp yoğunluklarında daha düşük kül ve kükürt içerikli konsantre elde edilmiş ve konsantre oranı pülp yoğunluğu arttıkça azalmıştır. Dolayısıyla, düşük pülp yoğunluğu daha iyi bir performansı gösterdiğinden, daha sonraki deneyler için 7.5% pülp yoğunluğu seçilmiştir. Bu yoğunlukta ancak %25 verimle piritik kükürtün %50'si uzaklaştırılmıştır.

Çizelge 3. Kömürün değişik pülp yoğunluklarındaki flotasyon sonuçları.

Pülp yoğunluğu	Ürünler	Ağırlık (%)	Kül%	S%	PiritikS Uzaklaştırması %
5%	Konsantre	33.57	13.43	3.12	52.13
	Artık	66.43	25.81	5.58	
7.5%	Konsantre	23.35	14.79	3.20	50.12
	Artık	76.65	19.56	5.80	
10%	Konsantre	18.41	16.38	3.28	48.12
	Artık	81.59	19.30	5.57	
15%	Konsantre	10.00	17.38	3.62	39.60
	Artık	90.00	18.82	5.04	
	Beslenen	100	18.44	5.20	



### 3.2 Bakteri derişiminin etkisi

Pirit üzerinde temas açısı ölçümlerinin ortamın pH 'sına bağı olduğu ve pH 4.3'te maximum açının elde edildiği; buna karşılık, bakterili ortamda 10 dakika kondisyonlandıktan sonraki temas açısı ölçümlerinin çok belirgin bir şekilde etkilendiği literatürde Pooley ve arkadaşları tarafından (1983) belirtilmiştir. Böylece piritin bakteri ile kısa bir süre temasta bulunmasının, piritin doğal yüzeyliliğini bastırıldığını göstermişlerdir.

Flotasyon sisteminde bakterinin etkisini incelemek için %7.5 pülp yoğunluğunda pH ayarlaması yapılmadan (pH 4-5 arasında değişmiştir) ve kollektör kullanmadan bir seri deney yapılmıştır. Hazırlanan bakteri çözeltisi değişik miktarlarda flotasyon hücresine ilave edildikten sonra, 10 dakika kondisyonlama yapılmış ve köptürtücü yardımıyla flotasyon gerçekleştirilmiştir. 6 dakikalık periodun sonunda sadece ağırlıkça %18-24 arasında değişen bir verimle kömür konsantresi elde edilmiş, bakteri derişimi 5ml/l'ye kadar artırıldığında elde edilen konsantrenin kükürt oranının değişmediği görülmüştür (Çizelge 4). Bundan sonraki aşamada kollektör ilave edilerek flotasyon deneylerine devam edilmiştir.

Çizelge 4. Değişik miktarda bakteri ilavesinin kömür flotasyonuna etkisi.

Bakteri miktarı	Ürünler	Ağırlık (%)	Kul%	S%	PintikS Uzaklaştırması %
Bakteri sız	Konsantre	23.75	14.96	3.20	49.87
	Artık	76.25	19.37	5.82	
0.5ml/l	Konsantre	17.66	14.82	3.20	49.87
	Artık	82.34	19.54	5.63	
1ml/l	Konsantre	23.91	15.21	3.28	48.12
	Artık	76.09	19.58	5.80	
5ml/l	Konsantre	23.24	15.05	3.36	46.11
	Artık	76.76	19.35	5.76	
	Beslenen	100	18.44	5.20	

### 3.3 Kollektör ve bastırıcının etkisi

Kollektörün köptürtücü ile birlikte kullanımının kömür flotasyonunu önemli şekilde artırdığı bilinmektedir. Kollektörün amacı, kömür yüzeyini daha fazla hidrofobik yapmaktır. Teorik olarak, yüksek karbonizasyon dereceli kömürler oldukça fazla hidrofobiktir ve flotasyon için kollektör gerektirmezler. Bununla beraber, pratikte az miktarda fuel oil kuvvetli hidrofobik kömürlere bile ilave edilerek, daha yüksek kömür verimi elde edilmekte ve iri parçaların yüzmesi sağlanmaktadır (Atkins et.al. 1985 ve Leonard 1979).

Kollektör miktarının ve cinsinin etkisi pH ayarlaması yapılmadan %7.5 pülp yoğunluğunda ve 0.1 ml/l derişiminde bakteri kullanılarak incelenmiştir. Centifroth 4 ile parafinin kollektör olarak kullanılması halinde sonuçlar Çizelge5'te gösterilmiştir. Bu tablodan görüldüğü gibi, her iki kollektörle de yaklaşık % 90 verimle, % 3.7 kükürt

içerikli ve %14 kül içerikli bir konsantre ile % 32'lik piritik kükürt uzaklaştırması sağlanabilmiştir. Aynı kollektörlerle bakteri ilavesi yapılmadan deneyler yapılmış ve çok farklı olmayan sonuçlar elde edilmiştir. Literatürde Atkins et, al.(1985) sadece birkaç dakikalık Thiobacillus Ferrooxidans ile önkondisyonlamanın önemli miktarda piritin bastılmasına neden olduğunu belirtmişlerse de bu çalışmada önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

Çizelge 5. Kömür flotasyonuna kollektörün ve bakterinin birlikte etkisi.

Kollektor	Ürünler	Ağırlık	Kül%	S%	Piritik S Uzaklaştırması %
0. lml/l bakten lml/l Centifroth	Konsantre	87.74	14.31	3.94	31.58
	Artık	12.26	50.21	14.22	
0.1 ml/l bakten & lml/l parafin	Konsantre	89.57	14.45	3.92	32.08
	Artık	10.43	52.28	16.19	
Bakterisiz lml/l Centifroth	Konsantre	89.15	14.70	4.00	30.07
	Artık	10.85	50.18	15.06	
Bakterisiz lml/l parafin	Konsantre	83.44	13.54	3.68	38.09
	Artık	16.56	43.00	12.86	
	Beslenen	100	18.44	5.20	

### 3.4 Bakteri kondisyonlama süresinin etkisi

Geleneksel kömür flotasyonundan önce ayrı bir kondisyonlama süreci nadiren uygulanır. Ancak, yağlı kollektörler kullanıldığında Özellikle genç kömürler için kondisyonlama gereklidir (Leonard, 1979). Deneysel çalışmanın bu kısmında bakterilerle kondisyonlama süresi artırılmış ve bu sürenin etkisi incelenmiştir. Kondisyonlama süresi 10 ve 30 dakika olarak seçilmiş ve ortama 0.lml/l oranındaki bakteri ilave edilerek doğal pH'ta (4-6) etkisi incelenmiştir. Çizelge 6'da sonuçlar gösterilmektedir. Kondisyonlama süresinin 10 dakikadan 30 dakikaya çıkarılması flotasyon veriminde az bir gelişmeye neden olmuş ve %3.2 S içerikli konsantre elde edilmiştir.

Çizelge 6. Bakten kondisyonlama süresinin kömür flotasyonuna etkisi.

Kondisyonlama süresi/ Kollektor miktarı	Ürünler	Ağırlık (%)	Kül (%)	S (%)	Piritik S Uzaklaştırması %
10 dakika	Konsantre	17.66	14.82	3.20	49.87
	Artık	82.34	19.54	5.63	
30 dakika	Konsantre	23.35	14.79	3.20	50.12
	Artık	76.65	19.56	5.80	
30 dakika &0 lml/l Centifroth	Konsantre	68.65	12.17	3.52	42.10
	Artık	31.35	32.42	8.88	
10 dakika &lml/l Centifroth	Konsantre	87.84	14.31	3.94	31.58
	Artık	12.26	50.21	14.18	
	Beslenen	100	18.44	5.20	

Bakteri ile 30 dakika kondisyonlandıktan sonra 0.1ml/1 derişiminde Centifroth 4'ım kullanılması ağırlıkça verimin belirgin bir şekilde artarak %70' e ulaşmasına neden olmuştur. 10 dakika süre İle bakteri ile kondİsyonlama yapılp, kollektör derişiminin 1ml/1 ye çıkarılması halinde, flotasyon veriminde daha da artış olmuş ve % 88 ağırlıkça venm, %4 kükürt ve 14% kül içerikli konsantre, %32 piritik kükürt uzaklaştırması ile elde edilmiştir. Dolayısıyla, kollektör miktarının artırılması ile verim artmış; ancak, kükürt ve kül içerikleri de artmıştır. Buna karşılık, düşük derişimde uzun kondisyonlama ile daha temiz bir konsantre elde edilmiştir.

### 3.5 pH'ın etkisi

Belirli pH aralıklarında flotasyonun zor olduğu iyi bilinmekte ve bundan hem verim hem de ürünlerinin kalitesi etkilenmektedir. Genelde pH 6 ile 8 arasında iken engellenen pmt flotasyonu nedeniyle daha yüksek venm elde edilir ve pH 9'un uzennde kömür verimi düşüktür (Leonard, 1979). Ekonomik açıdan pH ayarlaması için en sık kireç kullanılır. Güçlü hidrofobik kömürler, yani yüksek karbonizasyon dereceli kömürler, pH=3-1 I gibi geniş bir aralıkta yüzebilirken, daha genç kömürler ise sadece pH=7'de yüzebilmektedirler (Leonard, 1979).

Çizelge 7, pH'ın etkisini 0.1ml/1 derişimde kollektörün (Cenrifroth 4) her aşamada ilave edilip, ürünlerin ayrı ayrı toplanması halindeki sonuçları göstermektedir. CaOH kullanarak pH=8-12 arasında ayarlama yapılmıştır. Pülp pH'sı 8 den 12'ye arttıkça, verim düşmekte; ayrıca, hem konsantrenin hem de araürünün kül ve kükürt oranları da artmaktadır. En fazla %40 verimle %3 kükürt ve %10.7 kül içeriği ile %60'a varan piritik kükürt uzaklaştırması pH=8-9 'da sağlanmıştır.

Çizelge 7. Kömür flotasyonuna pH'ın etkisi.

pH	Ürünler	Ağırlık (%)	Kül (%)	S (%)	PiritikS Uzaklaştırması %
8	Konsantre	40.42	10.69	3.04	54.14
	Araürün	35.14	13.77	4.00	30.07
	Artık	24.44	39.00	10.50	
9	Konsantre	37.68	11.00	2.91	57.59
	Araürün	34.15	14.89	3.84	34.08
	Artık	28.18	35.97	9.91	
10	Konsantre	28.70	11.83	3.25	48.87
	Araürün	36.40	12.41	3.84	34.08
	Artık	34.90	29.99	8.20	
11	Konsantre	26.78	13.05	3.20	50.12
	Araürün	32.69	12.25	3.73	36.84
	Artık	40.53	28.47	7.70	
12	Konsantre	18.74	14.12	3.20	50.12
	Araürün	22.16	12.76	3.36	46.11
	Artık	59.10	23.36	6.52	
	Beslenen	100.00	18.44	5.20	

#### 4. SONUÇLAR

Kollektor olarak Centifroth 4'ün bakterilerle birlikte %7.5 pülp yoğunluğunda kullanılması halinde yaklaşık % 70 verimle, % 3.5 kükürt ve % 12 kül içerikli bir konsantre, % 42 piritik S uzaklaştırması ile elde edilmiştir. Bakterisiz ortamda pH'ın 8-9'a ayarlanması % 40 verimle, % 58 piritik kükürt uzaklaştırmasına neden olmuştur.

Her ne kadar literatürde flotasyon sırasında piritin yüzey özelliklerinin ayarlanmasında biyolojik tekniğin kullanılması umut verici gösterilmişse de bu kömür numunesi ile, bu deney koşullarında bu etki tam olarak sağlanamamıştır. Piritçe zengin artık ürün elde edilebilmiştir; fakat, flotasyondan önce bakteri ile muamelenin mevcut koşullarda bu kömür numunesi için pek etkisi gözlenememiştir. Deneysel koşulların değiştirilip, daha uzun süreli kondisyonlamanın çalışılıp, etkisinin incelenmesi gerekmektedir.

#### KAYNAKLAR

- Atkins, A.S., Davics, A.J., Townsley, C.C., Bridgwood, E.W. and Pooley, F.D.** (1985) Production of sulphur concentrates from the bio-flotation of high pyrite coals, *International Conference, Sulphur'85*.
- Cough, G.R.** (1991) *Advanced coal cleaning technology*, TEA Coal Research.
- Cough, G. R.**(1987) *Biotechnology and coal*, TEA Coal Research.
- Doğan, Z.M., Özbayoğlu, G., Hiçyılmaz, C, Sarıkaya, M. ve Özcengiz, G.** (1985) Bakteriyal özütleme ve bakteriyal şartlanma-flotasyon yöntemiyle üç değişik kömürden piritik kükürdün anndırılması. *Doğa Bilim Dergisi B*, Vol.9, No.3, 297-301.
- Leonard, J.W.** (1979) *Coal Preparation*, The American Institute of Mining and Metallurgy and Pet.Eng.Inc.
- Pooley, F.D. and Atkins, A.S.** (1983) Desulphurisation of coal using bacteria by both dump and process plant techniques. *Progress in bwhydrometallurgy*, Cagliari, pp 511-526.
- Somasundaran, D.L.P.** ( 1984) Role of collector and frother and of hydrophobicity/oleophobicity of pyrite on the separation of pyrite from coal by flotation, *International mineral processing*.
- Wills, B. A.**(1988) *Mineral processing Technology*, Pregamon Press.

## **KÖMÜR YIKAMANIN YANMA KİNETİĞİ AÇISINDAN FAYDALARI**

### **THE BENEFIT OF COAL WASHING FROM THE VIEW OF COMBUSTION KINETICS**

**Cahit HİÇYILMAZ**, *ODTÜ Maden Müh. Böl, 06531 Ankara, Türkiye*  
**K. Eşber ÖZBAŞ**, *İnönü Üniversitesi Maden Müh. Böl, Malatya, Türkiye*  
**Mustafa V. KÖK**, *ODTÜ Petrol ve Doğalgaz Muh. Böl, 06531 Ankara, Türkiye*

#### **ÖZET**

Bu araştırmada, Tunçbilek linyit kömürünün yıkamadan önce ve sonraki yanma karakterleri sunulmuştur. Termogravimetri (TG/DTG) deneyleri dört ayrı tane boyundaki numunelerle (-30+18mm, -18+10mm, -10+0.5mm, -0.5mm) yapılmıştır. TG/DTG grafikleri tüvenan kömürde üç bölge olduğunu göstermiştir. Birinci bölge, nemin buharlaşmasından dolayıdır. İkinci bölge, uçucu maddelerin uzaklaşması ve sabit karbonun yanmasından dolayıdır. Üçüncü bölge ise, mineral maddelerin bozunmasından dolayıdır. Yapılan kinetik çalışmalarda görülen, artan yanma reaktivitesi (düşük aktivasyon enerjisi) ve uzun yanma süresidir ki bu da Tunçbilek kömürünün yıkanmasının faydalarını ortaya koymuştur.

#### **ABSTRACT**

In this research, combustion characteristics of Tunçbilek lignite before and after washing are presented. Thermogravimetry (TG/DTG) experiments were carried out with four different size fractions (-30+18mm, -18+10mm, -10+0.5mm, -0.5mm). TG/DTG curves revealed three regions in raw coal. The first region is due to the evaporation of moisture. The second region is due to the combustion of volatile matter and fixed carbon. The third region is due to the decomposition of mineral matter in lignite. Kinetic analysis has revealed that increase in reactivity and long-lasting combustion is the distinctive benefit of cleaning on combustion characteristics of Tunçbilek lignite.

## 1. GİRİŞ

Kömür, fosil kökenli enerji kaynaklarının en önemlilerinden birisini oluşturan tortul bir kayaçtır. Günümüzde diğer yakıtlar kömürün kısmen yerini alsa da, en fazla rezerv olan bir enerji kaynağı olduğu için kömür, uzun yıllar insanlığın hizmetinde ve bilim adamlarının gündeminde olacaktır.

Oluşum koşullarına bağlı olarak, kömür içerisinde, kömürün kalitesini etkileyen çeşitli safsızlıklar bulunmaktadır. Bunlar, inorganik maddeler, kükürt ve nemdir. Bu safsızlıklar kömürün yanma kalitesini olumsuz yönde etkilediği gibi, yanma sonrasında çevre kirliliğine de sebep olmaktadır. Bu sebeple kömür, yanma öncesinde çeşitli cevher hazırlama yöntemleriyle yıkanmakta, diğer bir deyişle, bu safsızlıklardan kısmen temizlenmektedir.

Kömürün yanma kalitesinin ya da ısıl özelliklerinin saptanmasında kullanılan cihazlar, termal analiz cihazları adı altında toplanmıştır. Kömüre en yaygın olarak uygulanan termal analiz yöntemleri, diferansiyel termal analiz (DTA), termogravimetri (TG) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) dir.

Kömürlerin termal Özellikleri çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Jayaweera ve arkadaşları (1989), tane boyunun kömürün termal Özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Yine aynı şekilde Kök ve arkadaşları (1997, 1998) da tane boyunun termal Özelliklere etkisini Çayırhan linyitleri üzerinde incelemişlerdir. Rosenvold ve arkadaşları (1982), yirmibir bitümlü kömür üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalarda diferansiyel taramalı kalorimetre ve termogravimetri cihazları kullanılmış ve kömürlerin yanma bölgeleri çıkarılmıştır. Cumming (1984), katı yakıtların yanma kinetiğinin belirlenmesi için bir yöntem geliştirmiş ve ağırlıklı ortalama yöntemiyle aktivasyon enerjilerini hesaplamıştır. Morgan ve arkadaşları (1986), termogravimetrik analiz ile kömürün yanma profilini çıkarmış ve bu profillerin kömürlerin kalitesi hakkında bir fikir verdiğini savunmuşlardır.

Türkiyenin değişik yörelerinden toplanan linyit kömürünün TG analizleri ise Özyuğuran (1992) tarafından yapılmıştır. Küçükbayrak'ın da (1993a, 1993b) bu konuda çalışmaları vardır. Kömür içindeki minerallerin kömürün yanmasına etkisi bu çalışmalarla incelenmiştir. Kömür biriktlemede kullanılan bağlayıcıların kömürün termal Özelliklerine etkisi ise Altun ve arkadaşları (2001a, 2001b) tarafından incelenmiştir. Aktivasyon enerjisini, organik bağlayıcıların düşürdüğü, inorganik bağlayıcıların ise arttırdığını görüldüğü araştırmada, inorganik bağlayıcılarla kül ve nihai yanma sıcaklığı da artmıştır. Kömürün yıkanmasından sonra termal özelliklerinin nasıl değiştiği ise özbaş ve arkadaşları (2000) tarafından Soma kömürü için araştırılmıştır. Sonuçlar kömür reaktivitesinin arttığını, nihai yanmanın ise daha düşük sıcaklıkta tamamlandığını göstermektedir.

Bu araştırmada Tunçbilek kömürünün yıkanmasından önce ve sonraki termal özellikleri incelenerek, bu yıkanmanın yanma kinetiği açısından faydaları ortaya konmaya çalışılmıştır.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu araştırmada kullanılan Tunçbilek kömürünün kısa ve elementer analizleri sırasıyla izelge 1 ve 2 de görülmektedir. Bu kömür numunesi kontrollü bir kırma ve eleme sonucunda dört fraksiyona (-30+18mm, 18+10mm, -10+0.5mm, -0.5mm) ayrılmıştır (izelge 4). Numunenin yıkanması 1.40, 1.50, İ.60, 1.70 ve 1.80 gr/cm<sup>3</sup> ağır-ortam yoğunluklarında yapılmıştır (izelge 5). Ağır-ortamlar, -0.5mm fraksiyonu hariç, çinko klorür çözeltisiyle hazırlanmıştır. Viskozitenin etkisinin olmaması amacıyla, -0.5mm fraksiyonu için organik sıvılar kullanılmıştır. Her fraksiyon için optimum ayırma yoğunlukları;

$$\text{Ayırma Derecesi, AD} = \text{YKR} \frac{\text{TKK}-\text{YKK}}{\text{TKK}} \quad [1]$$

formülüyle bulunmuştur (Sarkar ve Das, 1974). Burada;

YKR=Yıkanmış kömür randımanı,  
TKK=Tvenan kömürün külü  
YKK=Yıkanmış kömürün külü'dr.

Çizelge 1. Tunçbilek Kömür Numunesinin Kısa Analizi

	Nem (%)	Kül (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Alt Isıl Değer kcal/kg	kJ/kg
<b>Havada Kuru</b>	2.33	53.30	25.14	19.23	2413	10100
<b>Kuru</b>	-	54.57	25.74	19.69	2471	10344
<b>Külsüz Kuru</b>	-	-	56.66	43.34	5438	22763

Çizelge 2. Tunçbilek Kömür Numunesinin Elementer Analizi

	Karbon (ft)	Hidrojen (ft)	Azot (ft)	Yanabilen Kükürt (%)	Oksijen (ft)
<b>Havada Kuru</b>	29.86	2.41	1.27	0.70	10.13
<b>Kuru</b>	30.57	2.47	1.30	0.72	10.37
<b>Külsüz Kuru</b>	67.30	5.43	2.86	<b>1.58</b>	22.83

Çizelge 3 numunenin kl yapışım göstermektedir. Termogravimetrik analiz Polymer Lab PL-TGA 1500 cihazı ile 10 mg numune kullanılarak 5 ml/dakikalık hava akışımda ve 10°C/dakikalık ısıtma hızında yapılmıştır. Isıl değer tayini, Parr 1261 oksijen bomba kalorimetresi ile ve karbon-hidrojen-azot-kükürt tayinleri de Eager 200 elementer analiz cihazı ile yapılmıştır.

Çizelge 3. Tunçbilek Kömür Numunesinin Kül İçenği

Bileşik Türü	Bileşik Miktarı (%)
SiO <sub>2</sub>	53.30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.40
CaO	2.25
MgO	6.80
Na <sub>2</sub> O	0.01
K <sub>2</sub> O	0.95
S O <sub>3</sub>	2.15

Çizelge 4. Kullanılan Kömür Numunesinin Tane Boyu Dağılımı

Boyut (mm)	Ağırlık (%)	Toplam Elek Üstü (%)	Toplam Elek Altı (%)
-30+18	30.55	30.55	69.45
-18+10	32.79	63.34	36.66
-10+0.5	31.55	94.89	5.11
-0.5	5.11	100.00	-
<b>Toplam</b>	<b>100.00</b>		

### 3. SONUÇLAR VE İRDELENMESİ

#### 3.1 Ağır-ortam Çalışmaları

Dört fraksiyon (-30+18mm, -18+10mm, -18+10mm, -0.5mm) için ayrı ayrı yapılan ağır-ortam yüzdürme-batırma çalışmalarında elde edilen sonuçlar Çizelge 5'de verilmiştir. Sadece -18+10mm fraksiyonunda en yüksek Ayırma Derecesi (AD) 1.80gr/cm<sup>3</sup> yoğunlukta elde edilmiştir. Diğer boyutlar için en yüksek Ayırma Derecesi 1.70gr/cm<sup>3</sup> yoğunluklarda elde edilmiştir.

Çizelge 5'den görüldüğü gibi Ayırma Derecesi, sadece yıkanmış kömürün külünü değil aynı zamanda randımanı da dikkate alarak elde edilen bir değer olup, optimum ayırma yoğunluğunun bulunmasına yardımcı olmaktadır.

Her fraksiyondaki numunenin optimum yoğunluklarda yıkanmasından sonra ağırlıkları oranında birleştirilmesiyle elde edilen yıkanmış temiz kömürün kısa ve elementer analizleri ve kül yapısı sırasıyla Çizelge 6 ve 7 ve 8'de verilmiştir. Çizelge 1,2, 3 ve 6, 7, 8'den görüldüğü üzere yıkama sonrasında numunenin külü yaklaşık % 50 oranlarından % 20 oranlarına inmiştir. Buna bağlı olarak uçucu madde ile sabit karbonda da sırasıyla % 10 luk ve % 20 lik artışlar olmuştur. Aynı şekilde elementer



analiz değerlerinin arttığı ve ısı değerlerinin de yaklaşık iki katına çıktığı gözlemlenebilmektedir. Çizelge 3 ve 8 kıyaslandığında Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO ve MgO oranlarında azalma, buna mukabil SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve K<sub>2</sub>O oranlarında artma olmuştur.

Çizelge 5. Tunçbilek Kömür Numunesinin Çeşitli Yoğunluklardaki Ayırma Dereceleri

Boyut (mm)	Ayırma Yoğunluğu (gr/cm <sup>3</sup> )	Tüvenan Kömürün Külü (%)	Temiz Kömürün Külü (%)	Yüzen Kömürün Ağırlıkça Randımanı (%)	Ayırma Derecesi, AD (%)
<b>-30+18</b>	1.4	54.47	11.20	22.76	18.08
	1.5		14.91	29.31	21.29
	1.6		19.07	36.17	23.51
	<b>1.7</b>		21.40	39.58	<b>24.03</b>
	1.8		25.03	44.24	23.91
<b>-18+10</b>	1.4	56.82	11.35	21.74	17.40
	1.5		15.46	29.18	21.24
	1.6		19.40	35.60	23.45
	1.7		21.88	39.30	24.17
	<b>1.8</b>		24.30	42.60	<b>24.38</b>
<b>-10+0.5</b>	1.4	48.16	8.21	25.75	21.36
	1.5		12.51	35.93	26.60
	1.6		15.55	41.45	28.07
	<b>1.7</b>		18.24	46.24	<b>28.73</b>
	1.8		21.04	50.96	28.70
<b>-0.5</b>	1.4	55.48	7.05	4.77	4.16
	1.5		11.76	9.69	7.64
	<b>1.6</b>		16.20	13.60	9.63
	<b>1.7</b>		23.32	18.79	<b>10.89</b>
	1.8		43.94	49.99	10.40

### 3.2 Termogravimetric Çalışmalar

Termogravimetric çalışmalarda Tunçbilek tüvenan kömürünün ve dört ayrı fraksiyona kırılmış ürünlerinin TG/DTG grafikleri, numunenin 900°C'a kadar yakılmasıyla elde edilmiştir. Şekil 1 ve 2 örnek olarak verilmiş olup sırasıyla Tunçbilek tüvenan ve yıkanmış temiz kömürün TG/DTG grafiğidir. Diğer fraksiyonlarda da benzer sonuçlar alınmıştır. Bu grafikler incelendiğinde üç bölgenin olduğu görülür. 1. Bölge nemin

atıldığı bölgedir. 2. Böige uçucu maddelerin uzaklaştırılıp, sabit karbonun yandığı bölgedir. Bu bölgede kömür yandığı için en fazla ağırlık kaybına uğrar. DTG grafiğinden de görüldüğü üzere, 3. bölgede İse mineral maddeler bozuluma uğrar. Bilindiği gibi mineral madde, kömürdeki İnorganik maddelerin ve elementlerin toplamı olarak değerlendirilmektedir. Karbon, hidrojen, oksijen ve kükürt kömürde inorganik kombinasyon olarak da bulunmaktadır. Kalsiyum, magnezyum ve demir karbonatlarda karbon; serbest su ve hidrat suyunda hidrojen; oksitlerde, suda, sülfatlarda ve silikatlarda oksijen; sülfürler ve sülfatlarda kükürt bulunmaktadır (Lowry, 1963). Organik yapıyla bağ yapmış inorganik maddeler de mineral madde olarak nitelendirilmektedir (Vorres, 1984). Kül ise kömürün içerdiği mineral maddelerin, tam yanma sonucu bozuluma uğraması ile oluşan artıktır. Kömür içerisindeki başlıca mineral maddeler; alüminasilikat mineralleri (killer), karbonat mineralleri, kükürtlü mineraller ve silikat mineralleridir. Araştırmaya konu olan Tunçbilek tüvenan ve yıkanmış numunelerinin kül analizleri (Çizelge 3 ve 8), mineral maddelerin kıl, karbonat ve silikatlar olduğunu göstermektedir. Kaolinit 500 °C'nin üzerinde, dolomit 700 °C'nin üzerinde ve siderit de 550 °C'nin üzerinde bozunuma başlar (Raask, 1985). Bu bölgelerin yaklaşık sıcaklık aralıkları Çizelge 9'da görülmektedir.

Çizelge 6. Yıkanmış Temiz Kömürün Kısa Analizi

	Nem	Kül	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Alt Isıl Değer	
					kcal/kg	kJ/kg
<b>Havada Kuru</b>	3.58	21.29	32.89	42.24	4908	20545
<b>Kuru</b>	-	22.08	34.11	43.81	5090	21307
<b>Külsüz Kuru</b>	-	-	43.78	56.22	6533	27347

Çizelge 7. Yıkanmış Temiz Kömürün Elementer Analizi

	Karbon	Hidrojen (%)	Azot (%)	Yanabilen Kükürt (%)	Oksijen
<b>Havada Kuru</b>	55.72	3.96	2.26	<b>1.39</b>	11.80
<b>Kuru</b>	57.79	4.11	2.34	<b>1.44</b>	12.24
<b>Külsüz Kuru</b>	74.16	5.27	<b>3.01</b>	<b>1.85</b>	15.71

Tüvenan ve yıkanmış kömürlerin bu bölgeleri incelendiğinde; 1.Bölgede sıcaklık aralıklarında bir değişimin olmadığı görülür. Çünkü burada nem buharlaşmaktadır. Ancak 2. Bölgede sıcaklık aralıklarında dikkate değer değişimler olmuştur. Aynı derecede başlayan bu bölgenin bitiş sıcaklığı yıkanmış kömürde, tüvenan kömüre kıyasla, yaklaşık 120°-150°C daha yüksektir. Mineral maddelerin yıkamayla uzaklaştırılmasından dolayı 3. Bölge yıkanmış kömürde bulunmamaktadır.

Çizelge 8. Yıkanmış Temiz Kömürün Kül içeriği

Bileşik Türü	Bileşik Miktarı (%)
$S_{10_2}$	55 10
$Al_2O_3$	23 15
$Fe_2O_3$	9.30
CaO	135
MgO	4 00
$Na_2O$	0 01
$K_2O$	1.05
$SO_3$	2 10

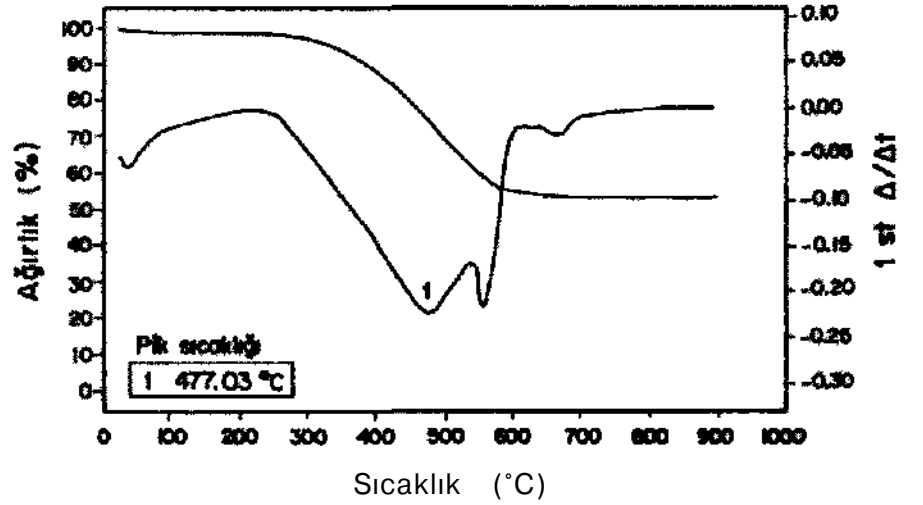
Çizelge 9. Tunçbilek Kömürünün Reaksiyon Bölgeleri

Numune	1. Bölge ( $^{\circ}C$ )	2. Bölge ( $^{\circ}C$ )	3. Bölge ( $^{\circ}C$ )
Tüvenan	20-110	230-485	640-670
-30+18mm Tüvenan	20-110	230-485	640-670
-30+18mm Yıkanmış	20-110	230-620	
-18+10mm Tüvenan	20-110	230-485	640-670
-18+1 Oram Yıkanmış	20-110	230-610	
-10+0.5mm Tüvenan	20-110	230-520	645-655
-10+0.5mm Yıkanmış	20-110	230-635	
-0.5mm Tüvenan	20-110	230-465	630-660
-05mm Yıkanmış	20-110	230-605	
Yıkanmış Ürün	20-110	230-620	705-720

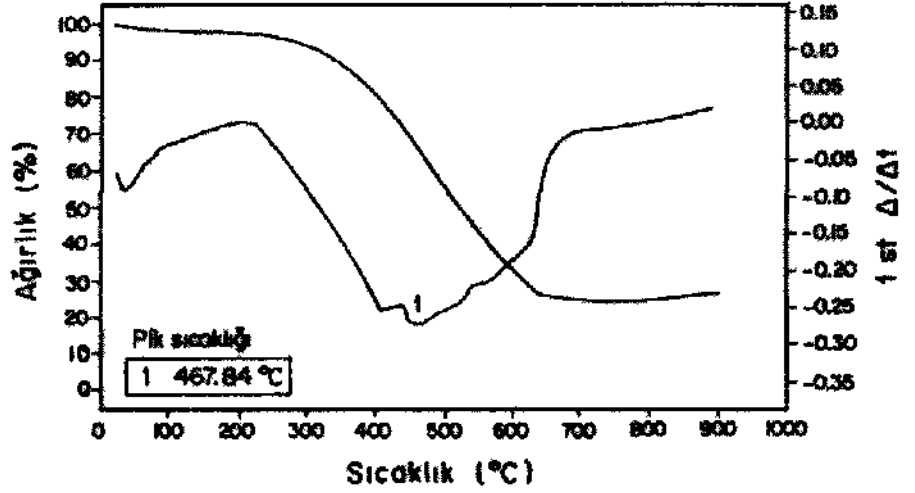
Çizelge 10'da en hızlı yanmanın olduğu sıcaklık (pik sıcaklığı) ile yanmanın tamamlandığı son sıcaklık tüvenan ve yıkanmış kömürler için görülmektedir. Ayrıca yanmanın en hızlı olduğu sıcaklıkta geriye kalan madde miktarı ve buradaki yanabilen madde miktarı görülmektedir. Pik sıcaklığında, kalan madde miktarından numunenin kül miktarının çıkarılmasıyla, pik sıcaklığındaki yanabilen madde miktarı bulunur. Yanmanın en hızlı olduğu sıcaklıkta geriye kalan yanabilen madde miktarı ise yıkanmış kömürde daha fazladır. Şekil 1 ve 2 incelendiğinde yıkanmış kömürde yanmanın daha uzun sürdüğü görülmektedir.

Çizelge 10. Tuncbilek Kömürünün Termogravimetrik Özellikleri

Numune	Pik Sıcaklığı (°C)	Son Sıcaklık (°C)	Pik Sıcaklığında	
			Geri Kalan Afırlık (%)	Yanabilen Madde (%)
Tüvenan	477.03	704.56	54.08	0.78
-30+18mm Tüvenan	570.78	711.14	58.36	3.89
-30+18mm Yıkanmış	481.67	698.08	63.85	42.45
-18+10mm Tüvenan	484.66	704.53	75.31	18.49
-18+10mm Yıkanmış	534.42	684.68	52.91	28.61
-10+0.5mm Tüvenan	520.63	678.42	63.98	15.82
-10+0.5mm Yıkanmış	481.85	673.52	52.09	33.85
-0.5mm Tüvenan	463.85	687.21	77.24	21.76
-05mm Yıkanmış	481.05	663.44	61.43	38.11
Yıkanmış Ürün	467.84	658.76	62.51	41.22



Şekil 1 Tuncbilek Tüvenan Kömürünün TG/DTG Grafiği



Şekil 2. Tunçbilek Temiz Kömürünün TG/DTG Grafiği

### 3.2.1- Kinetik Analiz

Kömürün kompleks yapısından dolayı kinetik analizinin yapılması karmaşık olmasına rağmen Arrhenius tipi kinetik model oldukça başarılı olmuştur (Kök, 1993).

$$\frac{1}{W^n} \left( \frac{dW}{dt} \right) = Ar \exp \left( \frac{-E}{RT} \right) \quad [2]$$

eşitliğiyle kurulan kinetik modelin birinci derece reaksiyon kinetiğine sahip olduğu düşünülürse ve her iki tarafın logaritması alınırsa

$$\log \left[ \left( \frac{dW}{dt} \right) \frac{1}{W} \right] = \log Ar - \left( \frac{E}{2.303RT} \right) \quad [3]$$

eşitliği elde edilir. Burada;  $\frac{dW}{dt}$  ağırlık değişim oranı, E aktivasyon enerjisi, T sıcaklık, Ar Arrhenius sabiti, n reaksiyon derecesi, R gaz sabiti ve W geride kalan ağırlıktır.

$\log \left[ \left( \frac{dW}{dt} \right) \frac{1}{W} \right] = \log Ar - \left( \frac{E}{2.303RT} \right)$  değeri  $\frac{1}{T}$  değerine karşılık çizilirse, eğimi  $\frac{-E}{2.303R}$  olan ve Arrhenius sabiti değerinde 'y' eksenini kesen bir doğru elde edilir.

Çizelge 11, Arrhenius sabiti ile aktivasyon enerjilerini göstermektedir ki burada aktivasyon enerjilerinin yıkanmış kömürde 10-15 kJ/mol'luk farklarla tuvenandan daha az olduğu görülebilir ki bu % 30-40 arası bir azalmadır. Bu kömürün tutuşmasının daha kolay olduğunu göstermektedir.

Çizelge 11. Tunçbilek Kömürünün Aktivasyon Enerjileri (Ea) ve Arrhenius Sabitleri (Ar).

Numune	Ea (kJ/mol)	Ar (1/min)
Tüvenan	35.616	9.057
-30+18mm Tüvenan	35.807	8.570
-30+18mm Yıkanmış	24.382	1.888
-18+1 Onun Tüvenan	36.726	9.661
-18+1 Omm Yıkanmış	22.851	1.390
-10+0.5mm Tüvenan	31.979	4.988
-10+0.5mm Yıkanmış	24.248	1.932
-0.5mm Tüvenan	41.778	26.242
-05mm Yıkanmış	24.707	2.153
Yıkanmış Ürün	21.243	1.191

#### 4. SONUÇLAR

Tunçbilek tüvenan ve yıkanmış kömürleri için yapılan çalışmalar incelendiğinde aşağıdaki sonuçlar ortaya çıkmaktadır.

- i- Yıkamayla tüvenan kömürün külünün % 62'si uzaklaştırılarak yaklaşık % 20 küllü temiz kömür elde edilebilmektedir. Isıl değeri de % 100 lük bir artışla yaklaşık 21000 kJ/kg (5000 kcal/kg) değerine ulaşmıştır
- ü- Tüvenan kömürde üç yanma bölgesi vardır. Yıkama sonucunda mineral maddelerin bozunması nedeniyle üçüncü bölge kaybolmaktadır,
- iii- TG/DTG termogramlarından ve kinetik analizlerden, yıkamayla kömürün reaktivitesinin arttığı (aktivasyon enerjisinin azaldığı) ve yanmanın daha uzun sürdüğü ortaya çıkmaktadır.

#### 5. KAYNAKLAR

**Altun, N.E., Hiçyılmaz, C. ve Kök, M.V.,** (2001a), Effect of Different Binders on the Combustion Properties of Lignite. Part I. Effect on Thermal Properties, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol 65, pp. 787-795.

**Altun, N.E., Kök, M.V. ve Hiçyılmaz, C,** (2001b), Effect of Different Binders on the Combustion Properties of Lignite. Part H. Effect on Kinetics, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol.65, pp. 797-804.

**Cumming, J.W.,** (1984), Reactivity Assessment of Coals Via a Weighted Mean Activation Energy, *Fuel*, 63, pp. 1436-1440.

- Jayaweera, S.A.A., Moss J.M. ve Thwaites M. W.**, (1989), The Effect of Particle Size on the Combustion of Weardale Coal, *Thermochimica Acta*, 152, pp. 215-225.
- Kök, M.V., Özbaş, K.E., Hiçyılmaz, C. ve Karacan, Ö.**, (1997), Effect of Particle Size on the Thermal and Combustion Properties of Coal, *Thermochimica Acta*, 302, pp. 125-130.
- Kök, M.V., Özbaş, K.E., Karacan, Ö. ve Hiçyılmaz, C.**, (1998), Effect of Particle Size on Coal Pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 45, pp. 103-110.
- Kök, M.V.**, (1993), Use of Thermal Equipment to Evaluate Crude Oils, *Thermochimica Acta*, 214, pp. 315-324.
- Küçükbayrak, S.**, (1993a), Influence of the Mineral Matter Content on the Combustion Characteristics of Turkish Lignites, *Thermochimica Acta*, Vol.216, pp. 119-129.
- Lowry, H.H.**, (1963), Chemistry of Coal Utilisation, Supplementary Volume, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Küçükbayrak, S.**, (1993b), Volatile Release Profiles of Some Turkish Lignites, *Thermochimica Acta*, Vol.216, pp. 131-136.
- Morgan, P.A., Robertson, S.D. ve Unsworth, J.F.**, (1986), Combustion Studies by Thermogravimetric Analysis 1. Coal Oxidation, *Fuel*, 65, pp. 1546-1551.
- Özyüğüran, A.**, (1992), Bazı Türk Kömürlerinin Yanma Profillerinin Çıkarılması, *ITU Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul.
- Özbaş, K.E., Hiçyılmaz, C, Kök, M.V. ve Bilgen, S.**, (2000), Effect of Cleaning Process on Combustion Characteristics of Lignite, *Fuel Processing Technology*, 64, pp. 211-220.
- Raask, E.**, (1985), Mineral Impurities in Coal Combustion, Hemisphere Publishing Corporation, Washington.
- Rosenvold, R.J., Dubow, J.B. ve Rajeshwar, K.**, (1982), Thermal Analysis of Ohio Bituminous Coals, *Thermochimica Acta*, 53, pp. 321-332.
- Sarkar, G.G., Das, H.P.**, (1974), A World Pattern of the Optimum Ash Levels of Cleans from the Washability Data of Typical Coal Seams, *Fuel*, 53, pp. 74-84.,
- Vorres, K.S.**, (1963), Mineral Matter and Ash in Coal, American Society, Washington.





## **BAZI YERLİ KÖMÜRLERİN TERMOGRAVİMETRİK KARAKTERİSTİKLERİNE İSTATİSTİKSEL YAKLAŞIM**

### **A STATISTICAL APPROACH TO THE THERMOGRAVİMETRIC CHARACTERISTICS OF SOME TURKISH COALS**

**Cem ŞENSÖĞÜT, Ö. Serdar YILDIRIM, İbrahim ÇINAR ve A. Hadi ÖZDENİZ**  
*Selçuk Üniversitesi, Müh. Mim. Fak., 42079 Kampüs-Konya*

#### **ÖZET**

Kömüre uygulanan ısı işlem metotları ile, kömürün birtakım fiziksel özellikleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak tespit edilebilir. Bu konu üzerine literatürde rastlanan en yaygın teknikler; diferansiyel termik analiz, termogravimetric analiz ve diferansiyel termogravimetric analiz teknikleridir.

Bu çalışmada bazı Türk kömürlerinin termogravimetric davranışları ile birlikte fiziko-kimyasal özellikleri belirlenmiştir. İlave olarak, kömürün termogravimetric davranışları ve fiziko-kimyasal özellikleri arasındaki ilişki istatistiksel olarak verilmiştir.

#### **ABSTRACT**

A number of physical features of coal can be determined as a function of temperature through the methods of thermal treatment applied to coal itself. The most common techniques given in literature on this matter are the differential thermal analysis, the thermogravimetric analysis and the differential thermogravimetric analysis techniques.

In this work, both the thermogravimetric behaviour and the physico-chemical characteristics of some Turkish coals have been determined. Additionally, the relationship between the thermogravimetric behaviour and the physico-chemical characteristics of the coal have also been given in a statistical manner.

## 1. GİRİŞ

Kömürlere uygulanan ısı analiz yöntemleri ile kömürlere ait bazı fiziksel özellikler ölçülebilmektedir. Bu çalışmalarda amaç, ısı karşısında oluşan nem kayıpları ve ağırlık azalmaları ile birlikte reaksiyon ısıları ve faz dönüşümlerinin bulunmasıdır (Sütçü ve ark., 1999). Literatürde çoğunlukla değinilen teknikler, diferansiyel termik analiz (DTA), termogravimetrik (TG) analiz ve diferansiyel termogravimetrik (DTG) analiz teknikleridir. Belirtilen bu ısı analizlerin kömürlere uygulanabilmesi için aşağıdaki şartlar yerine getirilmelidir (Küçükbayrak, 1998):

- kömürün fiziksel bir özelliği ölçülmelidir,
- yapılan bu ölçüm, doğrudan veya dolaylı olarak sıcaklığın bir fonksiyonu şeklinde ifade edilmelidir ve
- sıcaklık, ölçüm sırasında kontrollü olarak arttırılmalıdır.

Bu çalışmada, ülkemizin belli başlı linyit ve taşkömürü işletmelerinden alınan on adet kömür numunesinin fiziko-kimyasal ve termik özellikleri ile bunların istatistiksel yorumları üzerinde durulmuştur.

## 2. DİFERANSİYEL TERMİK ANALİZ (DTA)

Bu yöntemde, fırın sıcaklığı ile analiz edilen kömür numunelerinin sıcaklığı arasındaki fark ( $\Delta T$ ) kaydedilmekte, oluşan endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar ısı analiz eğrileri ile belirlenmektedir. Eğrilerde görülen piklerin meydana getirdikleri alanlar gözönünde bulundurularak, açığa çıkan ve absorblanan reaksiyon ısıları hesaplanabilmektedir. DTA'nın kullanımı ile saptanabilen kömüre ait özellikler şöyledir (Pope ve ark., 1977; Küçükbayrak, 1998):

- |   |                                     |
|---|-------------------------------------|
| - tahmini yaş                               | - tutuşma sıcaklığı                 |
| - çeşitli gaz atmosferlerinde karbonizasyon | - kendiliğinden yanmaya yatkınlık   |
| - mineral bileşenleri                       | - minerallerin faz değişimi         |
| - minerallerin erime sıcaklıkları           | - yanma eğrisi                      |
| - piroliz                                   | - sıvılaştırma                      |
| - hidrojenasyon                             | - ekz. ve end. reaksiyonlardaki ısı |

## 3. TERMOGRAVİMETRİ (TG)

Termogravimetrik analizde, numune azot atmosferinde sabit bir hız ile ısıtılıp/soğutulurken, ağırlığındaki değişme zamana veya sıcaklığa bağlı olarak kaydedilmektedir. Elde edilen eğriler ile, numune ağırlığının ısı etkisiyle nasıl değiştiği tespit edilebilmektedir. Kömürde ısı etkisiyle meydana gelen ve kütle değişikliğine sebep olan reaksiyonlar, en hassas bir şekilde termogravimetrik analiz yöntemiyle incelenebilir (Karatepe ve ark., 1992).

## 4. DİFERANSİYEL TERMOGRAVİMETRİ (DTG)

Diferansiyel termogravimetrik analizde ise, numunedeki ısı etkileşim nedeniyle meydana gelen ağırlık değişiminin zamana göre birinci türevi alınmaktadır. Bu

yöntemle elde edilen eğrilerde, eğn altında kalan kısımda gerçekleşen toplam ağırlık değişimi görülmektedir.

## 5. DENEY KOŐULLARI

Deneysel çalışmalarda kullanılan cihaz 25-1600°C aralığında alışan Netsch firmasının STA 429/3/6 modelidir. Bu cihaz ile katı sistemlerde ısı etkisi ile meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimler incelenebilmektedir.

Termik zelliklerin tayininde kullanılacak on adet değişik linyit ve taşkömürü ocaklarına ait kömür numunesinin nem, uçucu madde (UM), sabit karbon (SK), k! ve toplam kükürt (TK) analizleri gravimetrik yöntemler ile tespit edilmiştir (izelge 1).

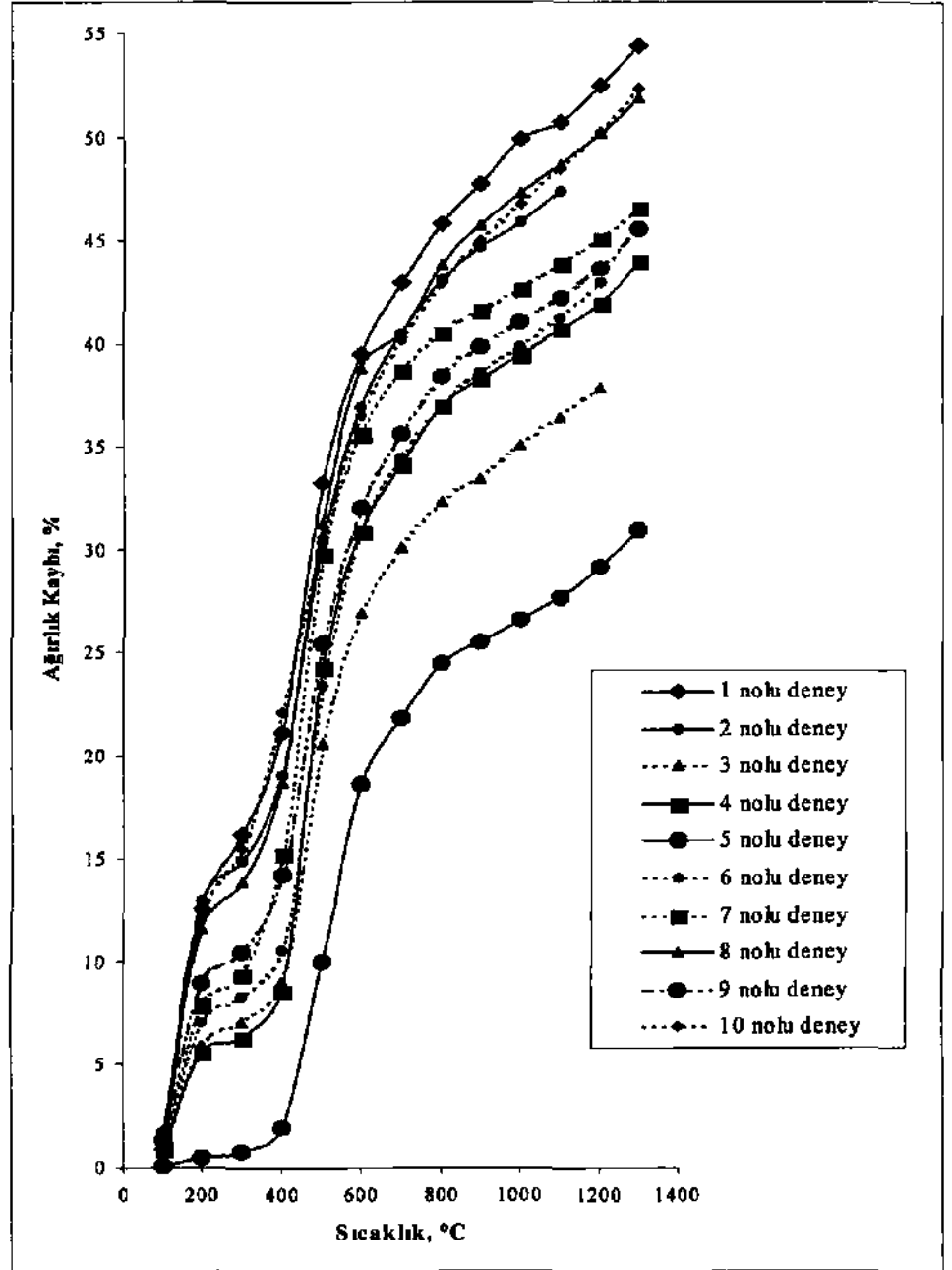
Çizelge 1. Kömür numunelerinin alındığı yerler ve zellikleri.

Den No	Numunenin alındığı yer	Sertlik (Shore)	-106 um elekalıtı %	Nem %	Kül %	UM %	SK %	TK %	A.ID Kcal/kg	CC'	02°
1	Ermenek linyitleri (Polat Madencilik)			13,8	4,83	40,68	40,33	1,27	4968	4,62	1,51
2	Aydın linyitleri (şahmalı İşletmesi)			13,96	27,61	31,39	24,69	2,35	3333	4,11	U
3	Oltu linyitleri (Balkaya ocağı)	64,4		4,38	27,76	37,43	27,86	3,73	4638	2,82	1,43
4	Oltu linyitten (Harmanbaca ocağı)	37,9	91	1,36	25,03	46,33	25,56	1,72	5038	3,35	1,41
5	Taşkömürü (Asma işletmesi)	51,2	63,2	2,05	5,21	34,18	58,23	0,68	7791	1,42	1,5
6	Tunblek linyitleri (Ömerler yeraltı ocağı)	65,1	59,22	12,02	22,54	38,32	26,76	1,34	4256	3,24	1,57
7	Oltu linyitleri (Karakutuk ocağı)	63,3	47,21	1,65	5,52	58,66	32,59	1,58	6089	4,13	1,2
8	Ermenek linyitleri (Kömür İşletmeleri AÇ)	49,8	66,9	3,8	6,21	60,48	28,28	1,23	5339	4,21	1,48
9	Soma linyitleri (Eynez yeraltı ocağı)	58,2	53,18	10,11	20,13	44,41	24,94	0,87	4108	3,45	1,44
10	Beypazarı linyitleri (OAL İşletmesi)	50,1	80,94	19,86	22,31	39,53	15,7	4,35	3625	4,13	1,56

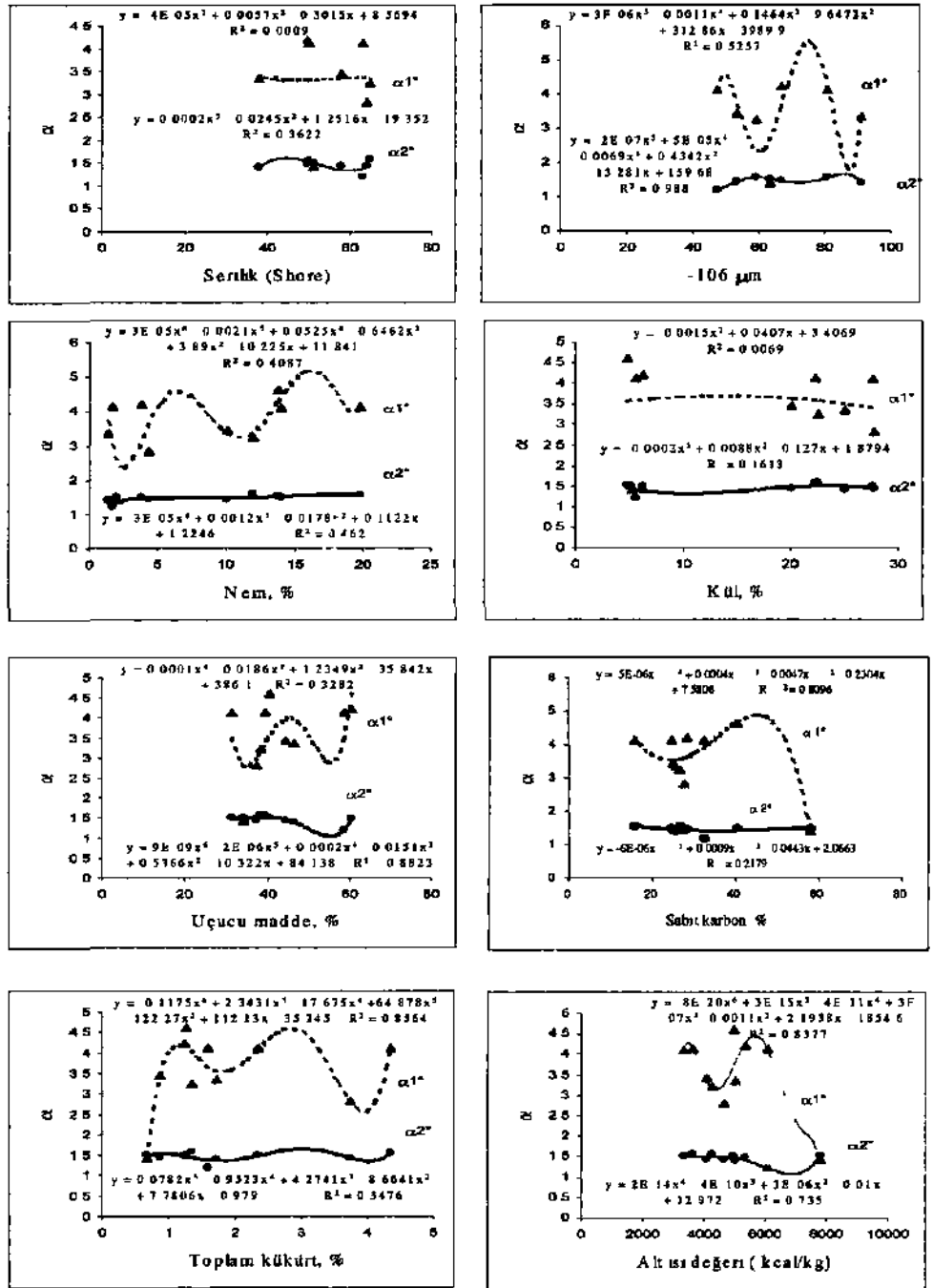
a, TG eğrisinin 500°C'nin altında kalan kısmının eğimi  
 a2 TG eğrisinin 500°C'nin üstünde kalan kısmının eğimi

TG çalışmalarında azot atmosferinde 10°C/dakika'lık ısıtma hızı, 100 mg'lık 106 um altına öğütülmüş örnekler ve 120 mm/saat kağıt hızı ile çalışılmıştır. Isıtma İşlemi başlatılmadan önce 15 dakika süreyle, sistemden azot gazı geçirilerek ortamdaki hava tamamen uzaklaştırılmıştır. Yapılan çalışmalara ait değerlerden TG eğrileri çizilmiş ve bu eğriler şekil 1'de verilmiştir. Burada görüldüğü üzere her bir örneğin ağırlık kaybı bir diğerinden farklılık taşımaktadır. En fazla ağırlık kaybı Ermenek linyitinde, en az ağırlık kaybı ise Asma taşkmrnde gerçekleşmiştir. Elde edilen bu eğrilerin ana değişim noktası ve eğrilerdeki ağırlık kaybının medyan değerı olan 500°C'nin her iki tarafında kalan eğri parçalarının eğimleri belirlenmiş ve sayısallaştırılan bu değerler de izelge 1'de gösterilmiştir. Sayısallaştırılan bu eğimler TG eğrisini karakterize ettiğinden, bu değerlerin kömür numunelerine ait fiziko-kimyasal özellikleri ile istatistiksel değerlendirilmesi yapılarak şekil 2'de verilmiştir.

istatistiksel değerlendirme bilgisayar ortamında Microsoft Excel 97 programı ile yapılmıştır. Şekil 2'de verilen her bir grafikte, TG eğrisinin 500°C altında ve üstündeki eğri parçalarının eğim değerleri kullanılarak, kömürün fiziko-kimyasal özelliklerinin TG eğrisi üzerinde ne kadar etkili olduğu gösterilmeye çalışılmıştır.



Şekil 1. Kömür numunelerinin TG eğrileri.



Şekil 2. Kömür numunelerinin termogravimetrik ve fiziko-kımyasal özellikler arasındaki İstatistiksel ilişki.

## 6. SONUÇLAR

Bu çalışmada gerçekleştirilen deneysel ve istatistiksel yaklaşım ile aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

- Ağırlık kaybı verilerinin medyan değeri göreceli olarak 500°C olarak belirlenmiştir.
- Ağırlık kaybı eğrileri 500°C'nin altındaki ve üstündeki kısımlarının eğimleri belirlenerek, eğriler sayısallaştırılmıştır.
- 500°C'nin altında ağırlık kaybının en şiddetli gerçekleştiği 1 no'lu deneyde kullanılan numune iken, en az gerçekleştiği numune ise 5 no'lu deneye aittir. Bu durum 1 no'lu numunenin linyit, 5 no'lu numunenin taşkömürü olmasından kaynaklanmaktadır.
- 500°C'nin üstünde ise ağırlık kaybının en şiddetli geliştiği durum numune 6'da, en az gerçekleştiği durum ise numune 7'de görülmektedir. Bu durum ise, 6 no'lu Tunçbilek linyitinin tane boyutu ve uçucu madde miktarının 7 no'lu Oltu linyitinin değerlerinden küçük olmasından kaynaklanmaktadır.
- Ağırlık kaybı eğrilerinden ve eğim açılarından görüldüğü üzere 5 no'lu taşkömürü diğer dokuz numuneden çok farklı bir ağırlık kaybı eğrisi oluşturmaktadır.
- Örnek tane boyutu değişiminin 500°C'nin altında ağırlık kaybı değişiminde etkin, 500°C'nin üstünde ise dikkate değer bir etkinliğe sahip olmadığı görülmektedir.
- Sabit karbon içeriği 500°C'nin altında bir etkinliğe sahip iken, ağırlık kaybı bakımından 500°C'nin üstünde İstatistiksel olarak herhangi bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir.
- Toplam kükürt içeriğinin ağırlık kaybı üzerinde 500°C'nin altında bir etkisi söz konusu iken, 500°C'nin üstünde istatistiksel bir yaklaşım yapılamamıştır.
- Alt ısı değer, ağırlık kaybı üzerinde 500°C'nin altında değişken bir etkiye sahip iken, 500°C'nin üstünde doğrusal sayılabilecek bir etkiye sahiptir.
- Uçucu madde içeriğinin ağırlık kaybı üzerindeki etkisi ise 500°C'nin üstünde doğrusal sayılabilecek Özelliğidir.

## KAYNAKLAR

- Karatepe, N. ve Küçükbayrak, S.** (1992) Linyitlerin Uçucu Madde Çıkış Davrammları. *Isı Bilimi ve Tekniği*, C.15, N.1, s.27-33.
- Küçükbayrak, S.** (1998) Kömürün Isıl Analizi, *Kömür Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre Özellikleri*, O. Kural (ed.), Özgün Ofset Matbaacılık, İstanbul, s.113-125.
- Pope, M.I. and Judd, M.D.** (1977) Differential Thermal Analysis, *Coal and Related Carbonaceous Materials*, Hyden and Son Ltd., pp.114-123.
- Sütçü, H., Yakar, İ., Gülen, J. ve Pişkin, S.** (1999) Fiziksel Yöntemlerin Kömürün Kalitesine ve Termal Özelliklerine Etkisi, *1st Bilimi ve Tekniği Kongresi*, Sakarya, s.757-761.

## **KÖMÜRÜN MINERAL MADDE İÇERİĞİNİN TOZ KÖMÜR YAKMA SİSTEMİNDEKİ ROLÜ**

### **THE ROLE OF MINERAL MATTER OF COAL IN PULVERISED COAL FIRED SYSTEM**

**Suphi URAL, Mehmet YILDIRIM ve Mesut ANIL, Çukurova Üniversitesi, Müh.  
Mim. Fakültesi, 01330 Adana**

#### **ÖZET**

Kömür küllerinin yakma sistemlerinde cüruf oluşturma ve kirlenme eğilimini önceden tahmin etmek için çok sayıda ampirik parametre geliştirilmiştir. Ancak, henüz bu indislerden hiç birisi küllerin kirlenme ve cüruf oluşturma eğilimini açıklamakta yeterli olamamıştır. Önceleri bu parametrelerin çoğu külün bileşimi ile ilişkilendirilmişken, günümüzde, yakma kazanlarındaki kirlenme, cüruflaşma ve korozyon gibi sorunların ortaya çıkmasında veya önlenmesinde külün mineral madde içeriğinin de önemli bir rol oynadığı anlaşılmıştır. Bu çalışmada külün cüruf oluşturma ve kirlenme eğilimini önceden tahmin etmek üzere türetilen ampirik parametre kısaca tanımlanarak, Afşin-Elbistan linyitlerinin cüruf oluşturma ve kirlenme Özellikleri tanımlanmıştır.

#### **ABSTRACT**

Numerous indices have been used for estimation the quality of coal with respect to furnace fouling and slagging. It should be noted, however, that no single index or combination of indices has been sufficiently proven to date to be an accurate guide to a coals' fouling and slagging. Consideration should be given to coal mineralogy in conjunction with the combustion regime when assessing the suitability of individual coals for utilisation processes. Conventional fouling indices will not predict deposition problems with any accuracy and the development of mineralogical based indices would be advantageous. In this study, the various slagging and fouling indices have been presented and the characteristics of Afşin-Elbistan lignites are introduced.

## 1 GİRİŞ

Mineral madde, kömürdeki inorganik maddelerin ve elementlerin toplamı olarak değerlendirilmektedir. Organik olarak bağ yapan karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt dışındaki tüm elementler bu sınıflandırmaya göre mineral madde olarak tanımlanmaktadır (Vorres, 1984). Bu beş elementten karbon, hidrojen, oksijen ve kükürt kömürde inorganik kombinasyon halinde de bulunmaktadır. Kalsiyum, magnezyum ve demir karbonatlarda karbon; serbest su ve hidrat suyu olarak hidrojen; oksitlerde, suda, sülfatlarda ve silikatlarda oksijen; sülfürler ve sülfatlarda kükürt bulunmaktadır (Lowry, 1963). Organik yapıyla bağ yapmış inorganik maddeler de mineral madde olarak nitelendirilmektedir (Vorres, 1984). Kül ise, kömürün içerdiği mineral maddelerin, tam yanma sonucu bazı temel değişikliklere uğraması ile oluşan artıktır. Külün kökeni, genellikle, kömürün mineral madde içeriğine bağlı olduğundan, özellikleri minerallerin türü ve dağılımı ile oksidasyonun gerçekleştiği koşullara bağlıdır.

Kömür mineral madde içeriğinin, toz kömür yakma kazanlarında görülen, cüruflaşma, kirletme ve korozyon gibi olayların ortaya çıkmasındaki rolü bir çok araştırmacı tarafından ortaya konulmuştur. Hale ve ark. (1980), kazan kirliliği ve cüruflaşma etkisinin doğrudan doğruya mineral maddenin mineralojik yapısı ile ilişkili olduğunu göstermiştir. Örneğin alkali metaller (sodyum ve potasyum) kazan kirliliği üzerinde etkili olurken yüksek oranda klor içeren kömürler kazandaki donanımların hızla korozyona uğramasına neden olmaktadır (Zakhay et al., 1984).

Mineral maddenin yüksek erime sıcaklığına sahip ince taneli küle dönüşmesiyle uçucu kül meydana gelmektedir. Külün erime sıcaklığı ortam sıcaklığından düşükse, tanecikler yumuşamakta ve yapışkan hale gelerek yakma sisteminin duvarlarına yapışabilmekte veya ısı transfer yüzeyleri üzerinde birikebilmektedir. Biriken tortular ise ısı iletimini düşürmekte ve fırın boşluğundaki gaz akışını zorlaştırmaktadır. Kül, yakma sisteminde erime eğilimi gösterirse, erimiş cüruf kütlesi içinde kalan yanmamış karbon yanma veriminin düşmesine neden olmaktadır. Külün erime sıcaklığı, kimyasal bileşimine bağlıdır, ancak külün bileşimi geniş bir aralıkta değiştiğinden, erime özellikleri de önemli farklılıklar göstermektedir. Türkiye'nin değişik yörelerinden toplanmış olan linyit kömürlerinin küllerinin erime sıcaklıkları ile bileşimleri arasındaki ilişkiler araştırılmış ve külün  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  ve  $\text{MgO}$  içeriklerinin artmasının, erime sıcaklığında düşüşe neden olduğu saptanmıştır (Küçükbayrak ve ark., 1993). Yine kömür mineral maddesinin yakma kazanlarındaki kirletme ve cüruflaşma potansiyelini ortaya çıkarmak amacıyla British Coal Corporation (1992) tarafından 18 farklı İngiliz kömürü üzerinde yapılan araştırmada; her bir örneğin mineral madde içeriği ayrı ayrı belirlendikten sonra, bu minerallerin yakma kazanlarında değişik sıcaklıklarda oluşturdukları yeni bileşikler ile kirletme ve cüruflaşma özellikleri incelenmiştir. Numuneler orijinal ve yıkanmış kömürlerden oluşmaktadır. Araştırma sonuçları kaolinitin, sodyumun kazan kirletme potansiyelini engellediğini ve kömürdeki kaolinit miktarı arttıkça kül oranının da arttığını göstermiştir. Yıkama çalışmaları ile kömürdeki kaolinitin kolayca atılması ile kömürün kül oranı düşürülmesine rağmen kazan kirletme ve cüruflaşma eğiliminin arttığı belirlenerek problemlili kömürlerin kaolinit ilavesi ile kazan kirletme ve cüruflaşma potansiyellerinin düşürülebileceği anlaşılmıştır. Vuthaluru (1999), Victoria termik santrali kazanlarında kullanılan toz kömürlere 10(im - 20(im



boyutunda ve %2-3 oranında kaolinit eklendiği takdirde külün neden olduğu problemlerin azaldığını bildirmektedir.

## 2. KÖMÜRÜN İÇERDİĞİ MİNERAL BİLEŞENLER

Kömürdeki minerallerinin sınıflandırılması genellikle derişimleri esas alınarak yapılmaktadır. Meyers (1982), kömürün içerdiği mineral maddeyi majör, minör ve iz mineraller olarak üç guruba ayırmıştır. Majör mineraller, kömürdeki toplam mineral maddenin %10'undan fazlasını oluşturan bileşiklerdir. Minör mineral maddelerin derişimleri %1-2'dir. iz minerallerinki ise %1'in altındadır. Kömürün içerdiği mineral maddenin %95'inden fazlasını içeren majör mineraller; fi) aluminasilikat mineralleri (killer), (ii) karbonat mineralleri, (iii) kükürtlü mineraller ve (iv) silikat mineralleri olmak üzere başlıca dört guruba ayrılmaktadır. Ayrıca çözünebilir tuz mineralleri de minör olmalarına rağmen, küllerin kazan kirletme ve cüruflaşma olaylarında önemli rol oynamaktadırlar.

### 2.1 Aluminasilikat Mineralleri (Killer)

Kaolinitler (aluminasilikatlar), muskovit-illit (potasyum aluminasilikatlar) ve illit-montmorillonit karışımları toplam mineral maddenin %50'sini teşkil etmektedir (Raask, 1985). Killer, yıkanmış kömürlerde çok küçük boyutlarda bulunmaktadır.

### 2.2 Karbonat Mineralleri

Kalsit, siderit, dolomit ve ankeritin yanı sıra kalsiyum, demir, magnezyum ve manganın çeşitli kompleks karbonatları da kömürün içerdiği majör bileşenlerdendir.

### 2.3 Kükürtlü Mineraller

Sülfür ve sülfat mineralleri bu grupta yer almaktadır. Genellikle FeS<sub>2</sub>'nin iki kristal şekli olan pirit ve markazit, kükürtlü mineralleri oluşturur. Sülfat minerallerinin büyük bölümünü ise kalsiyum ve demirin çeşitli sülfat bileşikleri meydana getirmektedir.

### 2.4 Silikat Mineralleri (Kuvars)

Büyük miktarda kuvars şeklinde ortaya çıkmakta ve toplam mineral maddenin %15-20'sini oluşturmaktadır (Dixon, 1964).

Minör bileşenler ve iz mineraller, periyodik cetveldeki elementlerin birçoğunu içermektedir (Raask, 1985). Bunlardan iyonlaşabilir tuz mineralleri, mineral maddenin suda çözünebilir bir kısmını teşkil etmekte olup, kömürün kazan kirletme ve cüruflaşma eğiliminin kestiriminde önemli rol oynamaktadırlar (Zakhay, 1983). Başlıca içerik parçacıkları, alkali metal katyonları Na<sup>+</sup> ve K<sup>+</sup>, toprak alkali katyonları Ca<sup>2+</sup> ile Mg<sup>+</sup> ve anyonları Cl<sup>-</sup> ile SO<sup>4-</sup>'dir. Kömür içerisindeki minör mineral madde sınıfında yer almasına karşın, yanma sırasında neden olduğu reaksiyonlar ile ortaya çıkan yeni bileşikler nedeni ile özel öneme sahiptirler (Watts, 1968). Özellikle kömürdeki sodyum ve klor içeriği oldukça önemlidir. Kömürün içerisindeki sodyumun oluşumu halen önemli bir tartışma konusudur. Sulu liç deneylerinden elde edilen bilgilerin ışığında sodyum ve klorun kömür içerisinde kristal NaCl olarak birlikte bulunduğu varsayılmaktadır (Daybell, 1967). Hodges ve ark. (1987), ise, iyon olarak bulunan

sodyum ve klor elementlerinin ortama geçme hızlarının farklı olduğunu ve kökenlerinin birbirlerinden bağımsız olduklarını belirtmektedirler, İngiliz kömürlerindeki sodyum, yatak oluşumu sırasında ortama taşınmıştır. Diğer taraftan potasyum, aluminasilikat minerallerine bağlıdır ve suda çözünmez (Raask, 1985). İngiliz kömürlerindeki klorun büyük bir kısmı denizel kökenlidir. Katmanlar arasında gözlenen klor dağılımı incelendiğinde, bunların büyük bir kısmının kömür oluşumundan sonra ortama girmiş ve deniz suyu ile yakından ilişkili olduktan anlaşılmıştır (Hodges, 1983). Caswell (1981) klorun mineral madde içerisinde değil de doğrudan kömürün bünyesinde olduğunu belirtmektedir.

Mineral maddenin, hem oksitleme ve hem de indirgeme atmosferindeki, ısı kaynaklı kimyasal değişim reaksiyonları, külün kazan kirletme ve cürufişma özellikleri açısından, önem arz etmektedir (Gluskoter, 1965). Yanma sırasında kazan içerisinde ortaya çıkan mineral maddeye ilişkin bu kimyasal değişiklikler ısı ile bozunmayı, kömür ile etkileşimini ve kendi aralarındaki etkileşimi kapsamaktadır. Kömür mineral maddesini oluşturan başlıca bileşiklerde, yanma esnasında görülen kimyasal reaksiyonlar aşağıda kısaca açıklanmıştır; (i) Kaoliniti kapsayan reaksiyonlar, seramik endüstrisinde önemli olduğu için, öncelikle detaylı olarak incelenmiştir. Kaolinit, sıcaklık 500 °C\* yi aştığında bünye suyunu kaybederek metakaolinite dönüşür ve bu yapı 925 °C ye kadar kendini korur. 925 °C\* nin üzerinde kil kristal kafesi tahrip olur ve bundan sonra SiO<sub>2</sub> nin yavaş yavaş azalması ile, 1400°C\* nin üzerinde reaksiyon ürünü olarak müllit ortaya çıkar; (ii) Illit için, mineral bileşimindeki değişikliklerden dolayı, transformasyonlar değişkendir. İlti bariz şekilde kaolinitten ayıran özellik bünyesinde potasyumun bulunmasıdır. Muskovitin reaksiyonları da illite benzemektedir; (Hi) Karbonat minerallerinin reaksiyonları çok iyi belirlenmiştir. Kalsit 850 °C nin üzerinde bozunurken, dolomit bozunmaya 700 °C nin üzerinde başlamaktadır. Siderit için durum biraz farklıdır. FeCO<sub>3</sub> ilk aşamada, 550 °C nin üzerinde bozunmakta ve bunu takiben FeO oksitlenerek Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e dönüşmektedir; (iv) Piritin reaksiyonları oksitleme veya indirgenme atmosferine bağlıdır. Oksitleme koşullarında 475 °C de SO<sub>2</sub> kaybedilir ve 525 °C civarında Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluşumu ile reaksiyon tamamlanır, indirgenme koşullarında ise 450 - 700 °C arasında FeS oluşur ve 970 °C ye kadar bozunmaz; (v) Kuvarın reaksiyonları Diferansiyel Termal Analizleri (DTA) ile belirlenen bir seri faz değişikliklerinden ibarettir; (v) Klor ve sodyum gibi belirli bir mineralojik fazda oluşmayan kömür mineral bileşiklerinin reaksiyonlarını ortaya koymak daha güçtür. Klor çıkışı kütle spektrometresi ile belirlenebilir ve uçucu madde olarak sadece HCl çıkışı gözlenir (Herod and Smith, 1985). Halbuki buharlaşma, çevre koşullarından sıcaklık, HCl, SO<sub>x</sub> ve H<sub>2</sub>O konsantrasyonlarına bağlıdır. Sülfatlar en sık rastlanılan kazan kirletici elemanlardır ve klor SO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>O ve O<sub>2</sub> li ortamda termodinamik olarak dengesizdir ve sülfatlara dönüşebilirler (Raask, 1985).

Kömürlerde, farklı mineraller nedeni ile bireysel mineral bileşiklerince oluşan yapısal değişikliklere ilaveten, bu minerallerin aralarında kompleks reaksiyonlar da vardır (Falcon and Schobert, 1986). Bu yapısal değişikliklerin derecesi sıcaklığa, atmosfer ve mineralojik bileşiklerin oranlarına bağlıdır. Örneğin bozunmuş kaolinitik yapı (metakaolinit) kompleks aluminasilikatların oluşumu için temel yapı görevi görmektedir (Punjak et al., 1989). Böyle bileşikler külün kazan kirletme ve cürufişma özelliklerini olumlu veya olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Örneğin nefelin oluşumu sodyuma, kazan kirliliğine katkıda bulunmayan bir özellik kazandırmaktadır.

### 3. KÖMÜR KÜLÜNÜN KAZAN KİRLETME VE CÜRUF OLUŞTURMA EĞİLİMİNİN KESTİRİLMESİ

Kömür yandığında, mineral bileşenleri temel olarak silisyum, alüminyum, demir, kükürt ve kalsiyum bileşikleri, daha az miktarda ise magnezyum, titan, sodyum, potasyum, fosfor ve mangan bileşiklerinden ibaret bir artık oluşturur. Kül bileşenleri analiz sonuçlarında oksitler halinde verilmekle birlikte, bunlar kül içerisinde çoğunlukla, yakmanın gerçekleştirildiği koşullara bağlı olarak, silikatların, oksitlerin ve sülfatların karışımları halinde bulunur.

Bir kül analizinde  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $MnO$ ,  $SO_3$ ,  $P_2O_5$ ,  $Na_2O$  ve  $K_2O$  bileşikleri bulunabilir. Serbest veya kompleks bileşikler halinde bulunan bu bileşiklerin derişimleri büyük farklılıklar gösterebilmektedir. Kömür küllerinin, erime Özellikleri ile kazan kirlenme ve cüruflaşma eğilimlerinin, bileşimlerinden yararlanılarak kestirilmesine İlişkin olarak, araştırmacılar, değişik yöntemler geliştirmişlerdir. Bunlardan bazıları aşağıda kısaca anlatılmıştır.

Raask (1973), kömür külünün silika oranı ile demir oksit içeriğini kullanarak kömürlerin sinterleşme ve cüruf oluşturma eğilimlerini değerlendirmiştir (Çizelge 1). Bu sınıflandırmanın Raask (1985) tarafından, sadece %2,5'dan fazla  $Na_2O$  veya %7,5'dan fazla  $CaO$  içermeyen kömür külleri için geçerli olduğu gösterilmiştir.

Çizelge 1. Küllerin sinterleşme ve cüruf oluşturma özellikleri (Raask, 1973).

	Cüruf Oluşturmaz A	Az Cüruf Oluşturur B	Çok Cüruf Oluşturur C
Külün $Fe_2O_3$ içeriği (%)	$3 < Fe_2O_3 < 8$	$8 < Fe_2O_3 < 15$	$15 < Fe_2O_3 < 23$
Külün silika oranı* (%)	$72 < Silika Oranı < 80$	$65 < Silika Oranı < 72$	$50 < Silika Oranı < 65$
Yavaş sinterleşme sıcaklığı (K)	$1350 < K < 1450$	$1250 < K < 1350$	$1150 < K < 1250$
Hızlı sinterleşme sıcaklığı (K)	$1450 < K < 1550$	$1350 < K < 1450$	$1250 < K < 1350$
Cüruf oluşturma sıcaklığı (K)	$1550 < K < 1700$	$1450 < K < 1600$	$1350 < K < 1500$

$$\bullet \text{ Silika oranı} = (SiO_2 \times 100) / (SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO)$$

A gurubuna giren kömürlerin toz kömür yakma sistemlerinde kirlenme ve cüruflaşma sorunu yaratmadıkları, B gurubundakilerin az sorun yarattıkları, C gurubuna giren kömürlerin ise çok cüruf oluşumuna yol açtıkları belirtilmektedir.

Attig ve Duzy (1969) kömürün külündeki bazı oksitlerin toplamının ( $Fe_2O_3 + CaO + MgO + K_2O + Na_2O$ ) asit oksitlerin toplamına ( $SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2$ ) oranı kömürün kükürt içeriği ile çarpılarak bir cüruflaşma indisi,  $R_s$ , geliştirmişlerdir.

$$R_s = (Baz / Asit) \times S_{(0,01)} (\%) \quad (Kuru kömürde) \quad [1]$$

Bu sınıflandırma Unyitik tip küllere ( $CaO + MgO > Fe_2O_3$ ) uygulanmamalı, sadece bitümitik tip küllere ( $CaO + MgO < Fe_2O_3$ ) uygulanmalıdır. Kömürün içerdiği piritin külün erime sıcaklığını düşürücü etkisi olması araştırmacıları böyle bir indis oluşturmaya yöneltmiştir.

Yine kömür külünün kazan kirlenme eğilimini kestirmek üzere bitümitik tip kömür külleri için bir kirlilik indisi,  $R_f$  ve linyitik tip kömür külleri için ayrı bir kirlilik indisi,  $R_f$ , geliştirilmiştir (Winegartner, 1974). Bu indisler aşağıdaki gibi ifade edilmiştir:

$$R_f = \left( \frac{\text{Baz}}{\text{Asit}} \right) \times \text{Na}_2\text{O} \quad (\%) \quad [2]$$

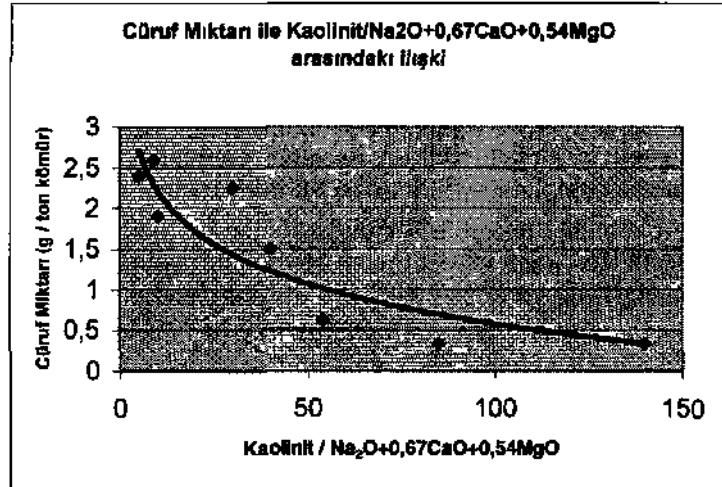
$$R_f = \text{Na}_2\text{O} \quad (\%) \quad [3]$$

Kömür külünün  $R_s$ ,  $R_r$  ve  $R_f$  değerleri de kirlenme ve cüruf oluşturma potansiyellerine göre sınıflandırması Çizelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 2 Kömür külünün  $R_s$ ,  $R_r$  ve  $R_f$  değerleri ile kirlenme ve cüruf oluşturma potansiyellerine göre sınıflandırması (Winegartner, 1974).

Kazan kirlenme ve cüruflaşma derecesi	$R_s$	$R_r$	$R_f$
Düşük	<0,6	<0,2	<2,0
Orta	0,6 - 2,0	0,2 - 0,5	2,0-3,0
Yüksek	2,0-2,6	0,5-1,0	3,0 - 6,0
Çok yüksek	>2,6	>1,0	>6,0

British Coal Corporation (BCC), Kömür Araştırma Merkezi (1992) tarafından farklı İngiliz kömürlerinin kazan kirlenme ve cüruflaşma eğilimlerini incelemek üzere yapılan çalışma sonucunda, kömürün kazan kirliliği eğilimindeki artış ile mineral madde içerisindeki kaolinit miktarı ( $\text{Kaolinit} / \text{Na}_2\text{O}+0,67\text{CaO}+0,54\text{MgO}$ ) arasında ters bir orantı olduğu anlaşılmıştır (Şekil 1).



Şekil 1. Kömürün kazan kirlenme miktarı ile kaolinit içeriği arasındaki ilişki (BCC, 1992)

#### 4. AFŞİN-ELBİSTAN LİNYİTLERİNİN KAZAN KİRLİTME VE CÜRUF OLUŞTURMA EĞİLİMLERİ

Afşin-Elbistan (A) Termik Santrali, toz kömür yakma kazanlarında kömür kalitesi ile ilişkili olarak görülen arıza ve duruşlar dört grupta incelenebilir

- Kazan altı kül çıkarıcıların kapasitelerinin yetersiz kalması,
- Elektro filtrelerin tıkanması,
- Kazan yükünün dalgalanma göstermesi,
- Isı transfer yüzeylerinde cüruflaşma.

Afşin-Elbistan havzasında bulunan linyitlerin küllerinin başlangıç deformasyon sıcaklıkları ile kazan kirlenme ve cüruflaşma eğilimleri, kimyasal bileşimlerinden yararlanılarak incelenmiştir.

##### 4.1. Küldeki Bazik Oksitler ile Asidik Oksitler Arasındaki Orantı

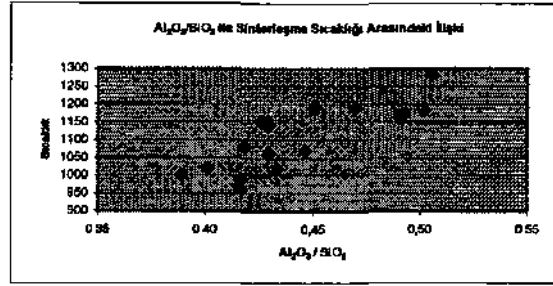
Afşin-Elbistan havzasındaki linyit küllerinin analizleri incelendiğinde bazik oksitlerin, asidik oksitlere oranı 0,39 ile 4,6 arasında değiştiği görülmüştür (Çizelge 3). Bu sonuç maden yatağında linyitik ve bitümitik küllerin bulunduğunu göstermektedir. Bu nedenle küllerin cüruflaşma ve kazan kirlenme özellikleri incelenirken küller,

- Linyitik küller:  $(Fe_2O_3 + CaO + Na_2O + K_2O + MgO) / (SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2) > 1$  [4]
  - Bitümitik küller:  $(Fe_2O_3 + Na_2O + K_2O + MgO) / (SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2) < 1$  [5]
- olarak sınıflandırılmıştır.

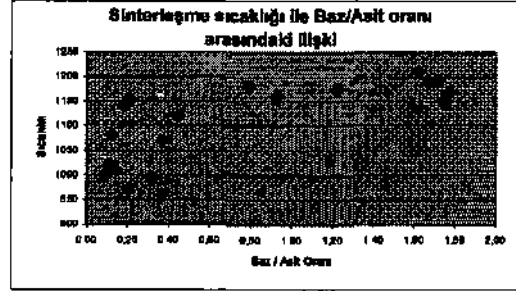
Çizelge 3. Linyit damarının tavanından tabanına doğru alınan örneklere ilişkin kül analiz değerleri.

No	»O, (ft>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ft)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> (ft)	CaO (ft)	MgO (ft)	MnO (ft)	SO <sub>2</sub>	P A	Na <sub>2</sub> O (%)	K <sub>2</sub> O (%)	Sinter <°C	Ergime CO	Baz/Asit	MiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	Rs	Rf	BT
1	27,70	4,26	13,59	25,94	2,96	0,02	19,47	0,15	0,41	0,40	1160,00	1250,00	1,89	0,49	-	-	M
2	20,40	3,51	9,74	50,49	2,04	0,20	12,21	0,45	0,21	0,18	1150,00	1400,00	4,38	0,48	-	-	3,2
3	21,54	4,32	9,32	41,87	2,11	0,22	19,10	0,60	0,19	0,23	1210,00	1370,00	3,60	0,43	-	-	3,2
4	21,10	3,98	9,51	46,68	2,18	0,21	15,20	0,52	0,20	0,26	1190,00	1380,00	4,03	0,45	-	-	3,2
5	20,44	4,62	8,22	50,85	2,09	0,25	12,32	0,57	0,19	0,22	1170,00	1250,00	4,60	0,40	-	-	1-2
6	23,74	6,03	11,67	37,32	2,87	0,26	17,03	0,53	0,22	0,26	1175,00	1220,00	2,97	0,49	-	-	0,2
7	20,76	3,50	9,75	44,36	2,12	0,20	18,12	0,53	0,20	0,20	1190,00	1350,00	3,85	0,47	-	-	>£
8	31,50	5,57	15,81	27,66	2,19	0,20	15,82	0,70	0,22	0,27	1180,00	1300,00	1,68	0,50	-	-	3,2
9	43,88	9,36	18,28	12,40	2,80	0,05	11,21	0,30	0,60	0,60	990,00	1280,00	0,78	0,42	-	-	3,6
10	52,48	8,41	21,84	7,76	2,36	0,04	4,14	0,21	0,70	0,70	1010,00	1320,00	0,49	0,42	-	-	3,7
11	54,56	8,48	21,87	5,38	2,58	0,06	3,96	0,21	0,80	0,85	1020,00	1350,00	0,42	0,40	1,4	3,4	.
12	46,46	11,55	19,80	8,90	2,79	0,08	7,88	0,31	0,70	0,75	1150,00	1305,00	0,64	0,43	-	-	0,7
13	52,80	9,54	22,08	6,20	2,60	0,08	4,26	0,18	0,83	0,83	1080,00	1320,00	0,47	0,42	1,6	M	
14	41,50	9,15	18,53	14,06	2,53	0,08	12,44	0,32	0,61	0,61	1070,00	1280,00	0,87	0,45	-	-	0,6
15	49,20	9,23	21,13	8,70	2,78	0,07	5,93	0,36	0,75	0,75	1140,00	1300,00	0,58	0,43	-	-	P8
16	49,56	8,41	20,58	9,64	2,72	0,08	6,72	0,33	0,68	0,68	970,00	1320,00	0,60	0,42	-	-	M
17	42,66	8,56	17,76	14,16	2,68	0,09	12,05	0,34	0,69	0,69	960,00	1280,00	0,87	0,42	-	-	M
18	55,52	9,78	21,61	4,52	2,46	0,08	3,30	0,31	0,80	0,75	1000,00	1350,00	0,39	0,39	1,3	3,3	
19	41,90	8,25	14,94	15,70	2,51	0,08	14,62	0,41	0,67	0,67	1120,00	1220,00	0,97	0,36			V

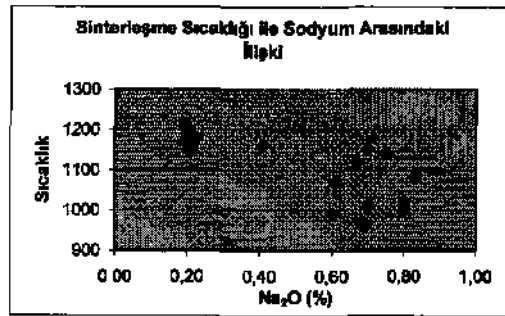
$Al_2O_3/SiO_2$  oranı, kil minerallerinin toplam mineral madde içerisindeki oranım ortaya koymak açısından önemli bir göstergedir (BCC, 1992). Bu çalışmada da mineral madde içerisindeki kil oranı arttıkça sodyumun ve kalsiyumun kazan kirlenme eğiliminin azaldığı ve külün sinterleşme sıcaklığının yükseldiği görülmüştür (Şekil 2). Baz/Asit oranı 0,4'ün altındaki küllerin sinterleşme sıcaklıkları  $950\text{ }^\circ\text{C}$  ye kadar düşebilmektedir. Ayrıca sinterleşme sıcaklığı ile sodyum içeriği arasında da anlamlı bir ilişki bulunmaktadır ve sodyum oranı arttıkça, külün sinterleşme sıcaklığı azalmaktadır (Şekil 4).



Şekil 2. Külün sinterleşme sıcaklığı ile  $Al_2O_3/SiO_2$  arasındaki ilişki.



Şekil 3. Külün sinterleşme sıcaklığı ile Baz/Asit oranı arasındaki ilişki (Ami ve ark., 1999).



Şekil 4. Külün sinterleşme sıcaklığı ile sodyum oranı arasındaki ilişki.

## 5, SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Afşin-Elbistan linyitlerinin kazan kirlenme ve cürüflaşma eğilimlerinin kestirimi ile mineral madde-çerikleninin toz kömür yakma sistemlerindeki rolü ile ilgili olarak aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Sodyum, külün kazan kirlenme ve cürüflaşma potansiyelini arttıran önemli bir faktördür,
- Mineral madde içerisindeki kil minerallerinin miktarının tahmininde  $Al_2O_3/SiO_2$  oranı önemli bir göstergedir.
- $Al_2O_3/SiO_2$  oranı büyüdükçe külün sinterleşme sıcaklığı da artmaktadır,
- Kalsiyum, külün kazan kirlenme ve cürüflaşma eğilimini arttırmaktadır, ancak, kalsiyum oranı ile birlikte  $Al_2O_3/SiO_2$  oranı da ortalamaların üzerinde olan kömürlerde külün kazan kirlenme ve cürüflaşma eğilimi azalmaktadır,
- Baz / Asit oranı 0,4'ün altında kalan küllerin sinterleşme sıcaklıkları 1150 ile 950 °C arasında değişmektedir. Burada  $Al_2O_3/SiO_2$  oranı belirleyici faktör olmaktadır. Baz / Asit oranı 0,4'ün altında olduğu halde  $Al_2O_3/SiO_2$  oranı yüksek olan kömürlerde sinterleşme sıcaklığı artmaktadır.
- Kömür yıkama çalışmaları sırasında amaç sadece kül (mineral madde) oranını düşürmek olmamalı aynı zamanda mineral madde olarak hangi minerallerin atıldığına da dikkat edilmelidir. Yıkama işlemleri ile kömürün içerisine karışmış olan kaba kil minerallerinin kolayca atılabildiği göz önüne alındığında, bu yıkama işleminin kömürün kalitesini arttırmaktan çok, kazan kirlenme ve cürüflaşma eğilimini artıracacağı de dikkate alınmalıdır.

## KAYNAKLAR

- Anıl, M. Ural, S. ve Yıldırım, M.** (1999) Afşin -Elbistan Termik Santrali Toz Linyit Yakma Kazanlarında Cüruf Oluşum Nedenlerinin Araştırılması, TÜBİTAK, Proje No: YDABÇAĞ-540 •
- Attig, R.C. and Duzy, A. F.** (1969) American Power Conf., Dlinois Ins. of Tech.
- British Coal Corporation, Coal Research Establishment** (1992) The Role of Coal Minerals in Conversion Processes, Commission of the European Communities, Final Report EUR 14070 EN.
- Caswell, S. A.** (1981) Fuel, Vol.60, pp. 1164-1166.
- Daybell, G. N.** (1967) J. Inst. Fuel, Vol. 40, pp. 3-6.
- Dixon, K. Skipsey, E. and Watts, J. T.** (1964) J. Inst. Fuel, Vol. 37, pp. 485-493
- Falcone, S.K. and Schobert, H. H.** (1986) Mineral Matter and Ash in Coal, ed. K.S. Vorres, ACS Symp. Ser. No. 301.
- Gluskoter, H. J.** (1965) Fuel, Vol. 44, pp.285-299.
- Hale, G. I. Levassuer, A. A. Tyler, A. L. and Henscl, R. P.** (1980) Proc. Coal Tech. 80, 3<sup>rd</sup> Int. Coal Utilisation Exhib. And Conf.

- Herod, A.A. and Smith, C.A.** (1985) *Fuel*, Vol. 64, pp.281-285.
- Hodges, N. J. Marsh, M. K. Martin, T. G. McCaffrey, D. J. A. and Williamson, J.** (1987) The Characterisation of Mineral Matter in UK Bituminous Coals, First European Conf. On The Influence of Inorganic Constituents on Coal Combustion Inst, of Energy, Imperial Collage, London, I/1/-1.
- Hodges, N. J. Lander, W. R. and Martin, T. G.** (1983) *J. Inst. Energy*, Vol.55.
- KiçOkbayrak, S. Meriçboyu, A. Haykırı, H. Gfner, H. and Urkan, K.** (1993) Investigation of the Relation Between Chemical Composition and Ash Fusion Temperatures for Some Turkish Lignites, *Fuel Science and Technology International*, Vol.11, No.9, pp. 1231-1249.
- Lowry, H.H.** (1963) *Chemistry of Coal Utilisation, Supplementary Volume*, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Meyers, R. A.** (1982) *Coal Structure*, Academic Press, Inc., New York.
- Punjak, W. A. Uberoi, M. and Shadman, F.** (1989) *ACS Div. Fuel Chem.*, Vol.34.
- Raask, E.** (1985) *Mineral Impurities in Coal Combustion*, Hemisphere Publishing Corporation, Washington.
- Raask, E.** (1973) *VGB Kraftwerkstechnik*, Band 53.
- Vorres, K.S.** (1984) *Mineral Matter and Ash in Coal*, American Chemical Society, Washington.
- Vuthaluru, H. B.** (1999) Remediation of ash problems in pulverised coal-fired boilers, *Fuel*, Vol. 78, No.15, pp. 1789-1803.
- Watts, J.** (1968) The Physical and Chemical Behaviour of the Mineral Matter in Coal Under the Conditions met in Combustion Plant, Part I, *BCURA Lit. Surv.*
- Winegartner, E.C.** (1974) *Coal Fouling and Slagging Parameters*, ASME Research Committee on Corrosion and Deposits from Combustion Gases.
- Zakhay, V. Joseph, A. Sundaresan, C. Clisset, H. Radhakrishnan, P. Panunzio, S. and Miller, G.** (1983) *Fluidised Bed Combustion and Applied Technology*, First International Symp. Corp.



## **FARKLI KÖMÜRLERİN ÇENELİ KIRICIDA KIRILMASI SONUCU OLUŞAN ÖZGÜL YÜZEY ALANI ÜZERİNE BİR DENEYSEL ÇALIŞMA**

### **AN EXPERIMENTAL STUDY ON SPECIFIC SURFACE AREA AT CRUSHING RESULT IN JAW CRUSHER OF DIFFERENT COALS**

**Vedat DENİZ**, *Maden Muh Bolumu, Süleyman Demirel Üniversitesi, İsparta*

#### **ÖZET**

Kömürün, çıkartılmasından tüketiciye ulaşınca kadar bir çok aşamada ufalanmasına ihtiyaç duyulur. Ufalamanın bir ölçüsü de ufalanan malzemenin özgül yüzey alanının artışıdır. Bu çalışmada, beş farklı özellikteki kömür örneklerinin laboratuvar tip çeneli kırıcıda (10x12 cm) dört farklı tesirli boyut küçültme oranlarında ( 2.5, 5, 10 ve 20) üç farklı kırma zonu doluluk oranında (1/1, 1/2 ve 1/3 ) ve üç farklı boyut grubunda (90-50, 50-25 ve 25-12.5 mm) kırma sonucu elde edilen ürünün özgül yüzey alanı üzerine etkisi İncelenmiştir.

Sonuçta, komur turunun, boyut küçültme oranının, doluluk oranının ve parça boyutunun yüzey alanı üzerine önemli etkisi olduğu ortaya çıkmıştır.

#### **ABSTRACT**

Coal need to crashing in many stage as attain at consumer from mining. A measuring of comminution is increase to specific surface area of crushed product. In this study, effects at three different particle sizes (90-50, 50-25 ve 25-12.5 mm), four different effective reduction ratio (2.5, 5, 10 ve 20) and three different choke feed level (1/1, 1/2 ve 1/3 ) on the specific surface area of crushed product are investigated on the five different characteristic coal samples using the laboratory type Jaw crusher.

As a result of study, the specific surface area can be obtained more important of coal type, effective reduction ratio, particle size and choke feed level.

## 1. GİRİŞ

Yeraltından çıkarılan kömür, pazarlamadan önce kesin bir hazırlamaya tabii tutulur. Hazırlama işlemi ufalama, eleme, fiziksel yada kimyasal işlemlerini kapsayan bir zenginleştirmeyi ihtiva eden karmaşık bir işlem olabileceği gibi, basit bir boyut azaltma işlemi de olabilir. Kıрма, kömür hazırlamanın tüm metodların da temel aşamadır. Bu nedenle, kırıcılar kömür hazırlama tesislerindeki operasyonlarda fazlaca kullanılır.

Kırma ve öğütme işlemlerinde enerji gereksinimi oldukça yüksektir. Enerjinin, işletmeler açısından önemli bir sorun olduğu gerçeği göz ardı edilemez. Cevher hazırlama işlemlerinde kullanılan bir çok boyut küçültme ekipmanları bulunmakla birlikte, uygun ekipmanın seçimi ve kırıcı özelliklerinin optimisasyonu boyut küçültme işlemleri açısından önemlidir ( Deniz & Soydan, 1999).

Çeneli kırıcıların İlk yatırım ve bakım masrafları diğer kırıcılara nazaran daha küçüktür. Ayrıca, boyut küçültme oranının değiştirilme kolaylığı, taşınması sırasında sökülüp parçalarının ayrılabilmesi ve bakım açısından diğer kırıcılara oranla daha kolaydır (İpekoğlu, 1989; Özdağ, 1992).

Çeneli kırıcıların, tükettiği güç ve ürün boyutu ve şekli çalışma performansı ile doğrudan ilintilidir. Performans çizelge 1'de verildiği üzere makinanın temel parametreleri ile ilgilidir (Berman & Briggs, 1998).

Çizelge 1. Çeneli kırıcıların performans parametreleri

Mekanik dizayn parametreleri (zamandan bağımsız )	çalışma parametreleri (zamana bağlı )	Besleme malzemesi parametreleri
kavrama açısı	boyut küçültme oranı	malzeme dayanımı
kırma zonu dizaynı	besleme miktarı	doluluk oranı
eksantrik hareket		bulk yoğunluğu
çene hızı		besleme nem içeriği
salgı genliği		boyut

Griffith teorisine göre; malzemenin dayanımını belirleyen ana etkenler, yüzey enerjisi ve çatlak uzunluğudur. Bir ufalama İşleminin doğal sonucu olarak malzemenin yüzey alanı büyür. Rittinger(1867), ufalama olayını harcanan enerjinin meydana gelen yeni yüzeyle orantılı olduğunu ileri sürmüştür (Wills, 1992).

Bu çalışmada, kömürlerin çeneli kırıcıda kırılması sırasında, parça boyutunun, tesirli boyut küçültme oranının ve kırma zonu doluluk oranının, kırılmış olan ürünün özgül yüzey alanına olan etkisi hedeflenmiştir.

## 2. MALZEME VE YÖNTEM

Farklı özelliklere sahip beş tür kömür örneği( Çizelge 1), Öncelikle 90-50, 50-25 ve 25-12.5 mm boyut fraksiyonlarına gruplanmış ve yaklaşık 250 kg'lık numuneler her bir test işlemi için hazırlanmıştır. Deneyleerde, 10x12 cm'lik ağız açıklığına ve 31.5 cm'likçene

uzunluğuna sahip laboratuvar ölçekli tek İstinat kollu Blake tip çeneli kırıcı kullanılmıştır.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 3.1 Deneysel İşleyiş

Kırma işlemleri sırasında, üç farklı boyut fraksiyonunda (90-50, 50-25 ve 25-12.5 mm ) hazırlanan beş farklı kömür örneği, 4 farklı tesirli boyut küçültme oranında (2.5, 5, 10 ve 20) üç farklı kırma zonu doluluk oranında (1/1, 1/2, ve 1/3 ) kömür örnekleri kırma testleri yapılmış ve kırılan ürünlerin elek analizleri yapılarak RRS grafikleri çizilerek özgül yüzey alanları (cm<sup>2</sup>/gr) elek üstü doğrularından tespit edilmiştir.

Ayrıca, her bir kömür örneğinin *standart Bond öğütülebilirlik testi* ( %250 devreden yük ve sınanan boyut 106 mikron) yapılarak iş indeksi (W) değerleri tespit edilmiştir. Çizelge 1 'de Bond İş indeksi değerleri verilmiştir.

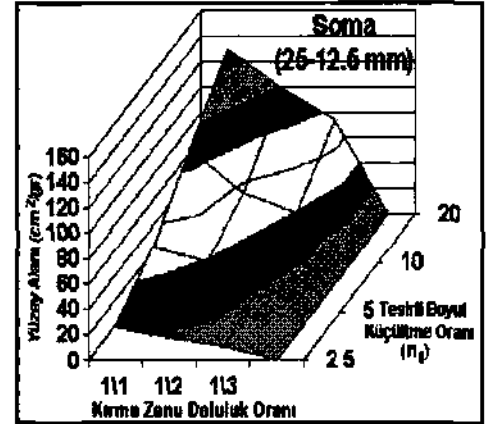
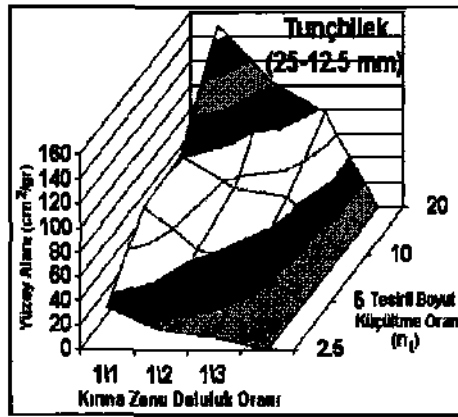
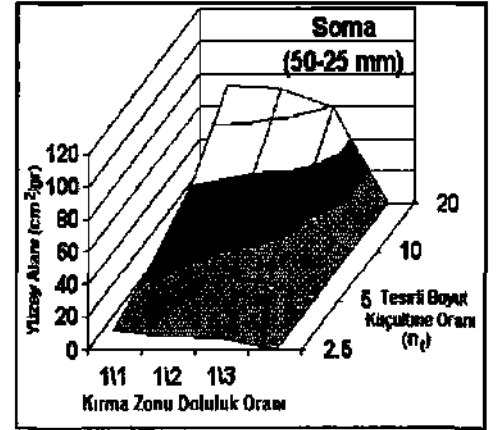
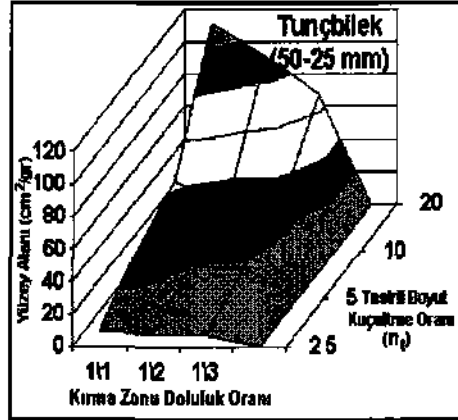
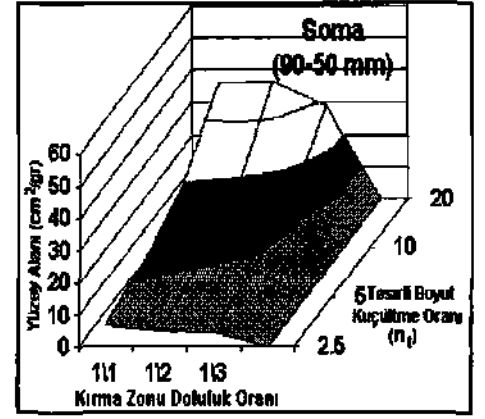
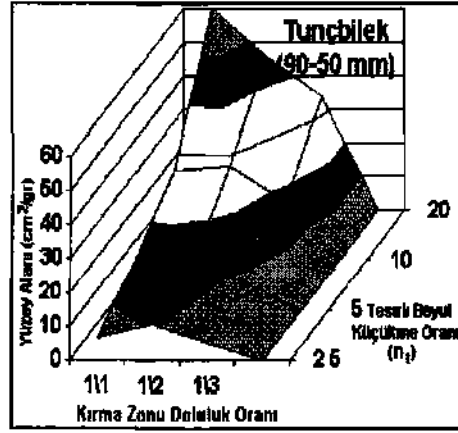
Çizelge 1. Kömür örneklerinin nem, kül, alt ısı değeri, Bond iş indeksi değerleri

Numune	% Nem	% Kül	A.I.D. (kcal/kg)	W <sub>i</sub> (kwh/ton)
Tunçbilek	10.80	14.10	4980	21.08
Soma	12.60	9.52	5000	23.59
Aydın	17.91	15.55	4150	24.41
Kale	21.15	14.04	3650	27.13
Yukankasııkara	26.39	16.64	3250	39.39

#### 3.2 Deney Sonuçları ve İlişkilendirmeler

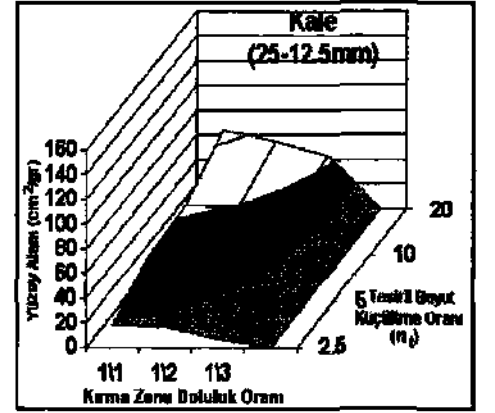
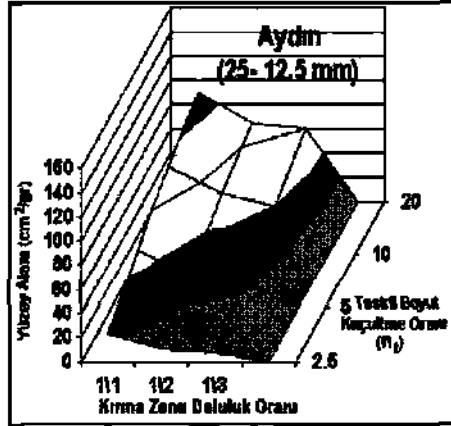
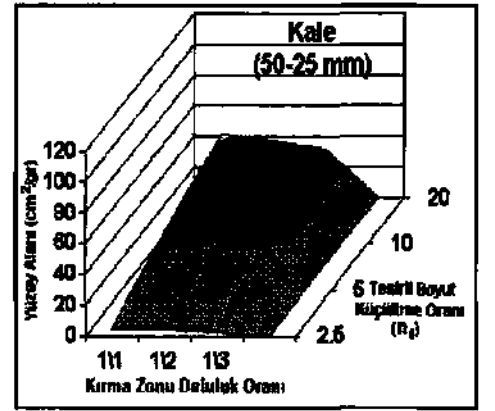
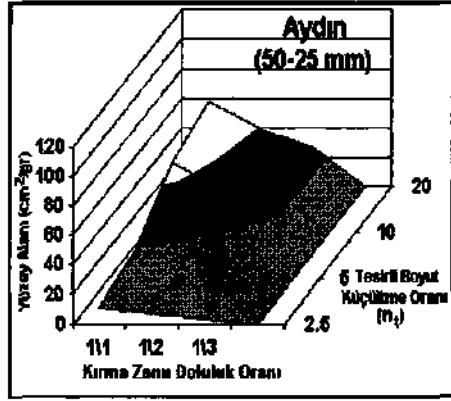
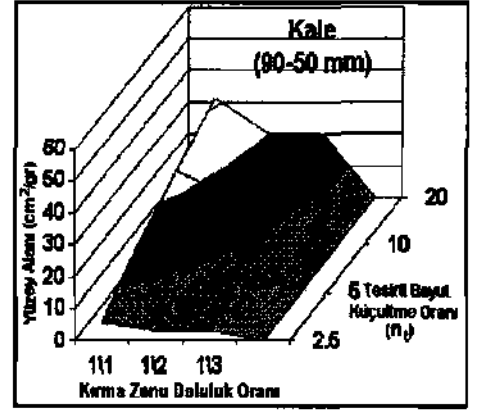
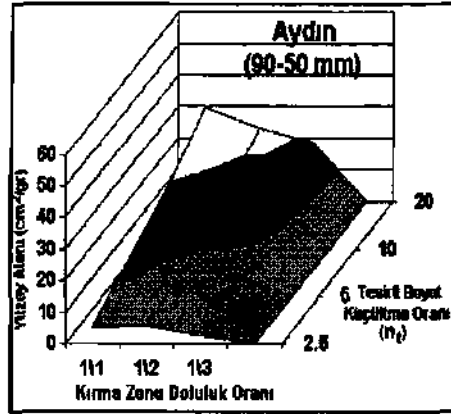
Şekil 1 ve Şekil 2'de görüldüğü üzere, Tunçbilek ve Soma kömür Örnekleri, her üç boyut fraksiyonunda tesirli boyut küçültme oranının etkisi, özellikle 1/1 doluluk oranında oldukça etkili olduğu, yani; her üç boyut fraksiyonunda malzemenin özgül yüzey alanının arttığı ve buna paralel olarak ince ürünü fazla verdiği ortaya çıkmıştır. Şekil 3, Şekil 4 ve Şekil 5'de görüldüğü üzere, Aydın, Kale ve Yukankasııkara kömür örnekleri, her üç boyut fraksiyonunda, Tunçbilek ve Soma kömürlerinde olduğu kadar olmasa da, tesirli boyut küçültme oranının ve kırma zonu doluluk oranının etkisi az olmuştur. Bu örneklerde sırasıyla özgül yüzey alanı daha az ve buna paralel olarak ince ürün daha az elde edilmektedir.

Şekil 6'da görüleceği üzere, 90-50 mm boyutundaki Aydın, Kale ve Yukankasııkara kömür örneklerinin kırma zonu doluluk oranının özgül yüzey alanına etkisi hemen hemen aynı iken, boyutun azalması ile etkinlik kömür türüne göre değişmektedir. Bunun sebebi, nemi ve külü yüksek olan kömürlerin kırılmasında, kömüre ekstra dayanım sağlamakta ve ince ürün vermesini engellemektedir. Şekil 7 ve Şekil 8'de görüleceği üzere; 1/1 kırma zonu doluluk oranı için tesirli boyut küçültme oranının etkisi iri boyutlara göre ince boyutları daha fazla etkilemektedir. Burada, tam dolu durumda tıkanıklı beslemede ince boyutlu kömür parçaları kırma zonunda daha fazla olacağından tane-tane etkilenmesi sebebiyle ince boyutlarda etki daha fazla belirginleşmiştir.



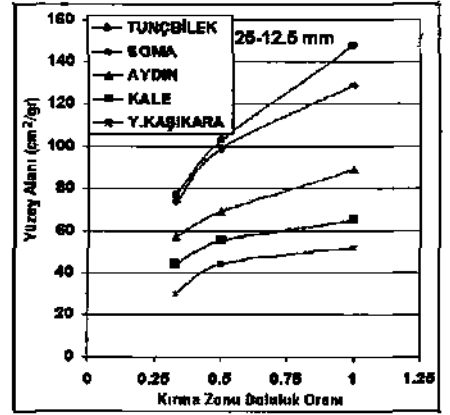
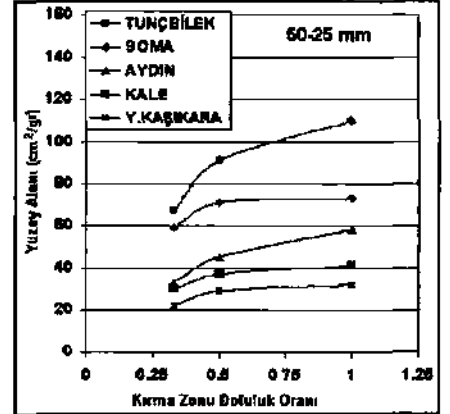
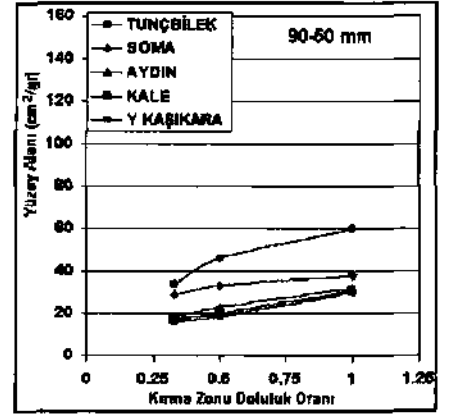
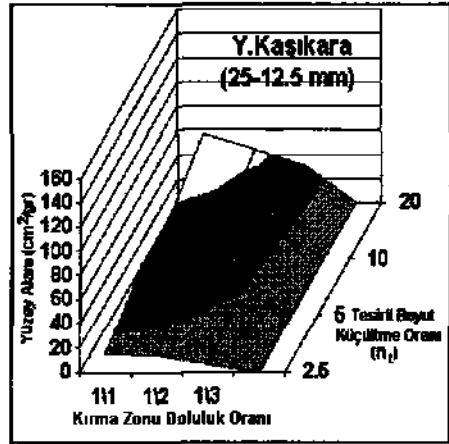
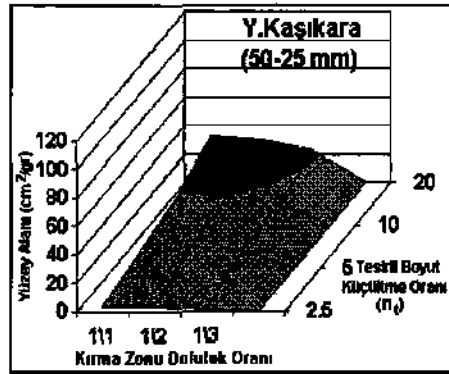
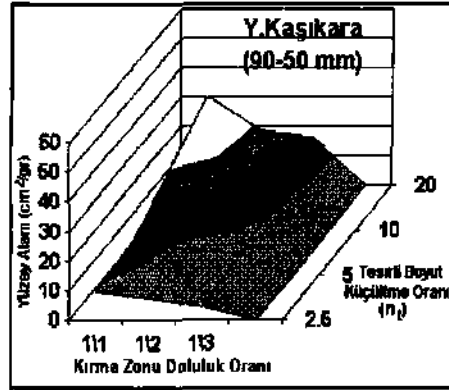
Şekil 1. Tunçbilek kömür örneğinin üç farklı boyut fraksiyonu için tesirli boyut küçültme oranı ve kırma zonu doluluk oranında yüzey alanı ile ilişkisi

Şekil 2 Soma kömür Örneğinin üç farklı boyut fraksiyonu için tesirli boyut küçültme oranı ve kırma zonu doluluk oranında yüzey alanı ile ilişkisi



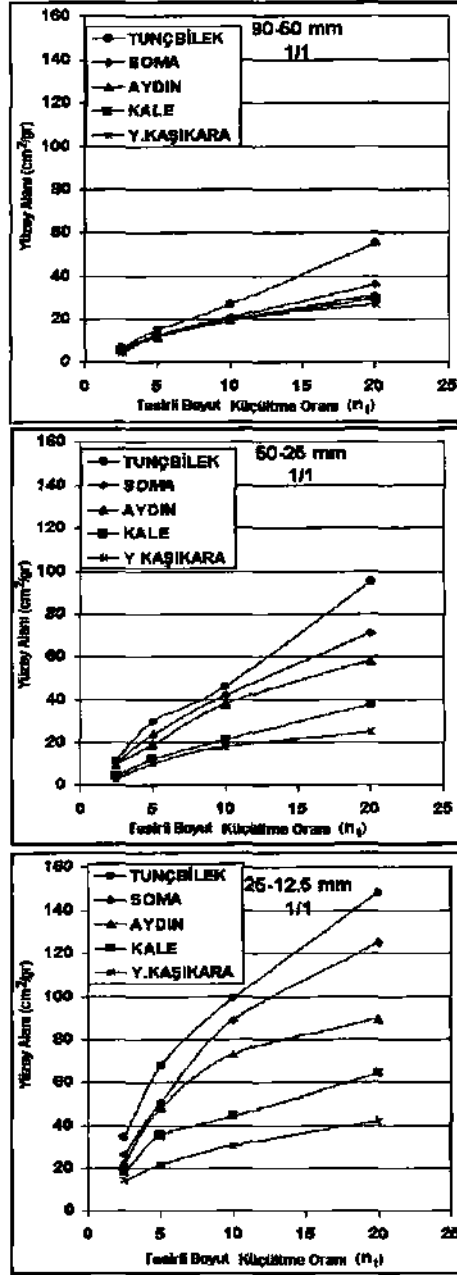
Şekil 3. Aydın kömür Örneğinin üç farklı boyut fraksiyonu için tesirli boyut küçültme oranı ve kırma zonu doluluk oranında yüzey alanı ile ilişkisi

Şekil 4. Kale kömür örneğinin üç farklı boyut fraksiyonu için tesirli boyut küçültme oranı ve kırma zonu doluluk oranında yüzey alanı ile ilişkisi

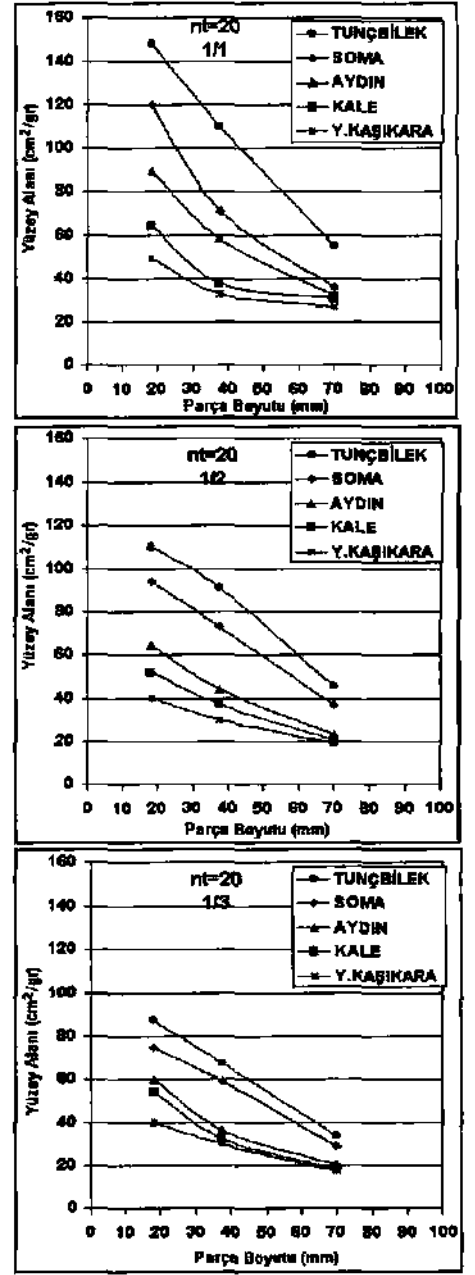


Şekil 5. Yukarı kaşıkkara kömür örneğinin üç farklı boyut fraksiyonu için tesirli boyut küçültme oranı ve kırma zonu doluluk oranında yüzey alanı ile ilişkisi

Şekil 6. Üç farklı boyut fraksiyonu için beş farklı kömür örneğinin kırma zonu doluluk oranına bağlı olarak yüzey alanı arasındaki ilişki



Şekil 7. Üç farklı boyut fraksiyonu için kırma zonu doluluk oranının 1/1 olduğu durumda beş farklı kömür örneğinin tesirli boyut küçültme oranına bağlı olarak yüzey alanı arasındaki ilişki



Şekil 8. Üç farklı kırma zonu doluluk oranı için tesirli boyut küçültme oranının 20 olduğu durumda beş farklı kömür örneğinin parça boyutuna bağlı olarak yüzey alanı arasındaki ilişki

#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan tüm testler sonucu, kömürlerin çeneli kırıcıda kırılmasında tesirli boyut küçültme oranının, kırma zonu doluluk oranının, parça boyutunun ve kömür türünün elde edilen ürünün özgül yüzey alanını önemli ölçüde etkilediği ortaya çıkmıştır.

En etkin değerler, tesirli kırma oranının 20, kırma zonu doluluk oranının 1/1, parça boyutunun küçük (ortalama boyut; 18.25 mm) ve kömür türünün kaliteli ( düşük nem ve düşük kül) olduğu durumda en fazla özgül yüzey alanı elde edildiği ve buna paralel olarak ince ürün miktarının fazla olmasını doğurmuştur.

Özellikle kömür özelliğinin etkisi, tüm testlerde ortaya çıkmış olması çeneli kırıcı seçiminde önem arz etmektedir. Diğer çalışma parametrelerin etkisi de istenen kömür özelliği açısından dikkate alınmalıdır.

Bu çalışmada, özgül yüzey alanı artışı üzerinde durulmuştur. Unutulmamalıdır ki yüzey alanının artışı ince ürün eldesi açısından önemli olurken, kırıcı kapasitesinin ve enerji sarfiyatını ters yönde etkilemesi açısından Önemli unutulmamalıdır.

Ülkemizde bir çok büyük ve küçük ölçekli kömür işletmeleri bulunması ve çeneli kırıcıların bu tür işletmelerde çok kullanılması nedeniyle bu konuda çalışmaların yoğunlaştırılması gereği vardır.

#### KAYNAKLAR

- Deniz, V. ve Soydan, N.** (1999) Laboratuvar Çaplı Bir Çeneli Kincinin Kapasitesine Tesirli Boyut Küçültme Oranının ve Kömür Türünün Etkileri. *Yerbilimleri Dergisi*, Çukurova Üniversitesi, No: 34, Adana, s. 81-87.
- İpekoğlu, Ü.** (1989) *Cevher Hazırlama*. DEU. Muh.-Mim. Fak. Yayını, MM/MAD-89 EY 179, izmir, 163 s.
- Özdağ, H.** (1992) *Cevher Hazırlama-I*. Anadolu Üniversitesi, Müh.-Mim. Fak. Yayın, No: 107, Eskişehir, 151s.
- Bearman, R.A. & Briggs, CA.** (1998) The Active Use of Crushers to Control Product Requirements. *Minerals Engineering*, Vol. 11, No. 9, s.849-859.
- Wills, B.A.** (1992) *Mineral Processing Technology*. Pergamon Press. Oxford, 855 p.



## **EFFECTS OF SURFACE HYDROPHOBICITY AND AIR BUBBLE ENTRAPMENT ON DEWATERING OF FINE COAL PARTICLES**

### **İNCE TANELİ KÖMÜRLERİN SUSUZLANDIRILMASINDA YÜZEY HİDROFOBİSİ VE KABARCİK TUTULMASININ ETKİLERİ**

**Ramazan ASMATÜLÜ**, *Virginia Polytechnic Inst, and State university, Blacksburg, USA*

#### **ABSTRACT**

This paper describes the results of experimental works conducted on fine coal samples to find out the role of surface hydrophobicity and air bubble entrapment on dewatering. The test results showed that newly developed reagents increased the contact angle (or hydrophobicity) and decreased the filtrate surface tension, cake formation time and moisture content of the fine particles. When the air bubbles were introduced to the hydrophobic fine coal particles, the cake formation time and moisture content of the filter cake was further reduced, which may be attributed to the fact that micro/nano size air bubbles were entrapped on the surface of the fine particles in a slurry and increased the dewetting characteristics. As a result, this advanced improvement in dewatering of fine particles provides a solution for many coal companies that have had the problems associated with the fine particle dewatering.

#### **ÖZET**

Bu çalışma, ince taneli kömürlerin susuzlandırılmasında yüzey hidrofobisi ve yüzeye kabarcık bağlanmasının rolünün bulunması amacıyla yapılan bir deneysel uygulamanın sonuçlarını vermektedir. Test sonuçları, yeni geliştirilmiş reaktiflerin malzeme temas açısını büyüttüğünü, filtrat yüzey gerilimini düşürdüğünü, kek oluşma zamanını azalttığını ve nihayetinde malzeme nem içeriğini azalttığını göstermiştir. İlave olarak sisteme hava verilmesi kek oluşma zamanını ve kekin nem içeriğinin daha da düşmesine neden olmuştur. Bu olay, mikro/nano boyutlu hava kabarcıklarının yüzeye yapışarak, yüzeyin ıslanmama özelliklerinin geliştirilmesi olarak açıklanabilir. Sonuç olarak, bu geliştirilen teknik kömür şirketlerinin susuzlandırma ile ilgili problemlerine bir çözüm olacaktır.

## 1. INTRODUCTION

In recent years, production of fine coal has increased with the use of advanced production of surface and underground mining methods. It is estimated that the fine coal represents as much as 20% of total produced coal and most of which has been discarded to refuge ponds because there are no efficient methods (i.e., cleaning and dewatering) for handling the fine coal (Svarovsky, 1991, Asmatulu et.al, 2001a, 2001b). As known, dewatering methods, such as vacuum, pressure, centrifuge, belt press and screen are not effective for the fine particle dewatering. This is because fine coal particles have higher surface area than coarse coal particles, which in turn give a higher moisture content product in the filter cake (Osborne, 1988, Matteson, 1987 and Condie, 1996, 1997).

Although the costs of fine coal cleaning and dewatering are higher than that of coarse coal, the fine particle processing is an important objective for environmental protection, loss of economic values of fine coal, calorific value improvements, and other conservations. As known, fine coal is generally cleaned by flotation methods (i.e., conventional, column, Jameson cell and jet flotation) at coal preparation plants, so the floated product has more than 70% moisture content, which is inadequate for direct consumption (Couch, 1991, Svarovsky, 1991, Moudgil, et.al, 1989 and Kural, 1994). Therefore, it is necessary to clean and dewater fine particles to obtain better economical and environmental benefits.

In order to solve the problems associated with the fine particle dewatering, several low hydrophile-lipophile balance (HLB) dewatering aids (whose HLB numbers are less than 12) have been developed and successfully tested on the dewatering of the fine coal particles. Experimental studies also showed that when the fine coal particles hydrophobized by the dewatering chemicals were also subjected to air bubbles in a flotation cell, moisture reduction and kinetics of fine coal were further improved. The present study deals with the reducing the moisture content of fine particles and increasing the throughput of current dewatering techniques.

## 2. THEORY

*Thermodynamics:* The process of the fine coal dewatering may be shown in Figure 1 at which the contact area of a water droplet (2) decreases on the surface of solid (1) and orients through to air (3). The free energy change per unit area of the surface ( $\Delta G/dA$ ) can be represented as follow (Adamson, 1997, Meyers, 1988 and Yoon et.al 1997):

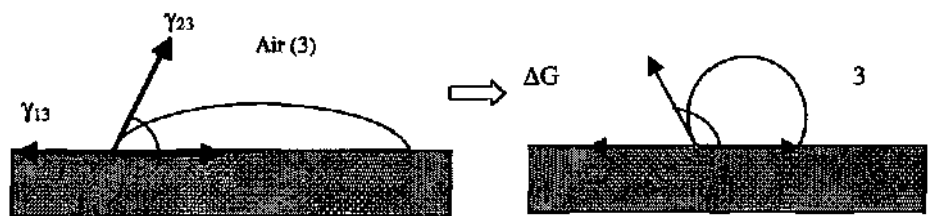


Figure 1. Schematic representation of water displacement from the surface of a coal sample.

$$\frac{dG}{dA} = \gamma_{13} + \gamma_{23} - \gamma_{12} \quad [1]$$

where  $\gamma_{13}$  is surface free energy of the solid/air interface,  $\gamma_{23}$  is surface free energy of the water/air interface,  $\gamma_{12}$  is surface free energy of the solid/water interface and  $A$  is the contact area of solid/water interface. The equilibrium between the three interfacial energies can be expressed by Young's equation (derived in 1805) associated with the contact angle  $\theta$  (Adamson, 1997 and Meyers, 1988):

$$\gamma_{12} = \gamma_{23} \cos\theta + \gamma_{13} \quad [2]$$

Substituting Eq. [2] into Eq. [1], the following relationship can be obtained.

$$\frac{dG}{dA} = \gamma_{23} (1 + \cos\theta) \quad [3]$$

which suggests that the dewatering can be spontaneous when  $\Delta G/dA$  is lower than 0, or contact angle is higher than  $180^\circ$ , which cannot be met in actual dewatering conditions. Thus, one can decrease the work on dewatering ( $W_d$ ) by adding hydrophobizing chemicals as given in the following equation (Adamson, 1997, Leja, 1982 and Singh, 1997):

$$W_d = -\gamma_{23} (1 + \cos\theta) \quad [4]$$

which expresses that the work of adhesion on the fine particle dewatering can be minimized by decreasing water/air surface tension and increasing contact angle as much as possible (or decreasing contact area of the water droplet on the solid) (Adamson, 1997, Meyers, 1988 and Leja, 1982):

*Kinetics:* Dewatering of fine particles can be described as a process associated with the flow of water through the porous media created by a bed of particles on the filter media. Darcy derived the rate equation of the dewatering process in 1856 (Kozney, 1927, Svarovsky, 1991, Leonard, 1991):

$$\frac{dV}{dt} = K \frac{A \Delta P}{\eta L}, \quad [5]$$

in which  $V$  is the volume of fluid,  $t$  is the filtration time,  $\Delta P$  is the pressure drop across the filter cake,  $L$  is the cake thickness,  $A$  is the cross-sectional area of the cake,  $\eta$  is the viscosity of water, and  $K$  is the rate constant known as permeability. The Darcy equation shows that the rate of dewatering is proportional to the applied pressure and the filter area, and is inversely proportional to the viscosity of the process water (Kozney, 1927 and Carman, 1937).

The process of filtration is often related to the flow of liquid through a bundle of capillary tubes in a filter cake. In this case, one can use the Poiseuille's equation derived in 1846 (Svarovsky, 1991):

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8\eta L} \quad [6]$$

where  $r$  is the radius of the capillary.

By combining Eqs. [5] and [6], Kozney obtained the following relationship (Kozney, 1927 and Svarovsky, 1991):

$$\frac{dV}{dt} = \frac{A\varepsilon^3}{kS(1-\varepsilon)^2} \frac{\Delta P}{L} \quad [7]$$

where  $\varepsilon$  is the cake porosity, which is dependent on the volume fraction of the void space in the filter cake,  $S$  is the specific surface area of the particles per unit volume, and  $k$  is a constant which is referred to as Kozney constant. It was reported that  $k$  value should be 2 for an ideal filter cake that is a porous medium made of capillary tubes of radius  $r$ . However, the test results showed that  $k$  was 5 for filter cakes made of monodispersed fine particles. In the industrial application,  $k$  was found greater than 5 and could be as large as several thousands in the presence of flocculants (Svarovsky, 1991 and Leonard, 1991).

From Eqs. [5] and [7], the following equation can be received:

$$K = \frac{\varepsilon^3}{kS^2(1-\varepsilon)^2} = 1/\alpha \quad [8]$$

where  $\alpha$  is specific cake resistance of the filter cake. According to this equation, cake permeability decreases with decreasing  $E$  and  $S$ . Hence, the dewatering rate equation based on Darcy's law gives an explanation about how difficult dewatering fine coal is in the plants.

It is assumed that the filter cake consists of a bundle of capillary tubes with different radiuses. In order to remove the water from the capillary tube of radius  $r$ , the applied pressure should be larger than the capillary pressure,  $p$  (Adamson, 1997, Meyers, 1988 and Yoon et.al 1997):

$$p = \frac{2\gamma_{23} \cos \theta}{r}, \quad [9]$$

which is well-known as *Laplace* equation in which  $\gamma_{23}$  is the surface tension of water/air interface, and  $\theta$  is the water contact angle on a solid surface. According to the Laplace equation,  $p$  decreases with decreasing  $\gamma_{23}$ , increasing  $\theta$  and  $r$ , which can be beneficial for a dewatering of the fine particles.

### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1 Sample

Several different coal samples including Virginia, Pittsburgh and British Columbia-Canada were used for the dewatering tests in the presence and absence of dewatering aids and air bubbles. The samples were dense medium coal (DMC) products, which were crushed, ball mill ground and used for the dewatering tests. Usually, the solid content of coal fed to an air pressure filter was approximately 17%. In order to avoid to surface oxidation of the clean coal, every other week new samples were prepared for the tests.

#### 3.2 Test Procedure

Laboratory Set-Up: The air pressure filter was designed and constructed for this study. It was made of a Plexiglas cylinder with dimensions of 7 cm in diameter and 25 cm in height. As shown

in Figure 2, the bottom of the pressure filter was made of perforated Plexiglas frit, on which a fabric filter medium was placed. The top of the filter was also covered with a Plexiglas lid. Compressed air was injected to the top portion of the pressure filter so that the slurry introduced to the chamber was subjected to the desired pressures, which were varied in the range of 50 to 200 kPa. A known volume of a slurry sample was agitated into a conventional Denver flotation cell of 1000 ml capacity at 1600-rpm speed and then was poured into the filter before the drying cycle time period started. In each experiment, the cake thickness, air pressure, and cake formation time were recorded. After the tests were performed, a part of a representative filter cake was removed, weighed, and dried in an oven overnight. The sample was weighed again after the drying, and the moisture content was calculated from the difference between the dry and wet weights.

In the air bubble effect tests, the slurry was poured into the same conventional Denver flotation machine with the 1000 ml cell. At this time, when a dewatering aid was added to the cell by means of a plastic syringe, 2 minutes of air (generated by the flotation unit) agitation at 1600 rpm was given to the slurry to be able to adsorb the nano/micro size bubbles on the hydrophobic (or hydrophobized) particle surfaces.

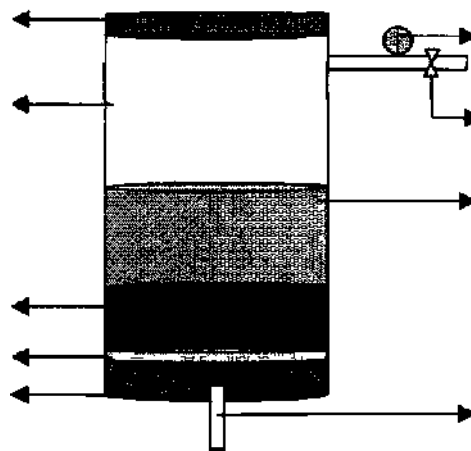


Figure 2. A schematic representation of the 7 cm in diameter pressure filter.

Contact Angle and Surface Tension Measurements: The tests were performed using a Rame Hart Mode! 100 Goniometer and Sigma70 technique. In the previous measurements, the sessile liquid drop technique was chosen to measure the advancing water contact angle (6a) on the solid samples. Before the tests, different coal samples were polished using different sized sand papers (120, 240, 400 and 600 grit) and then a polishing cloth was used with a 0.05  $\mu\text{m}$  alumina micro polisher in order to obtain a smooth surface. The coal surfaces were then used to determine the contact angle improvements. To be able to eliminate experimental errors, a small 5 ml size syringe with a needle was utilized for the tests. Also, surface tensions of the filtrate liquids received at the end of each tests were measured using a ring method of the Sigma70 measurement technique.

## 4. RESULTS AND DISCUSSIONS

### 4.1 Virginia Coal Sample

Table 1 shows the results obtained on a bituminous coal sample received from Virginia. The coal sample was a DMC that was crushed and ball-mill ground to -0.5 mm. Ash, sulfur and solid contents of the sample were 8.9%, 1.03% and 17.7%, respectively. A 7 cm in diameter air pressure filter was used at an air pressure of 100 kPa, 1.5 cm cake thickness and 2 minutes of drying cycle time. The tests were conducted using a dewatering aid (code name Reagent QX141) with and without air bubble. The sample was conditioned for 2 minutes (optimum time) for the reagent adsorption in the cell. Following experimental parameters were evaluated in this study.

**Contact Angle:** Contact angle measurements were conducted on the DMC samples using sessile drop technique. Small chunks of the coal samples (rectangular 2x10x10 mm) were polished and put into the screened slurry sample (0.6 mm x 0.038) to condition with the chemicals. For each region coal, five measurements were taken and then the measurements were averaged to avoid experimental errors. It was expected that the values of the contact angle were improved by increasing the amount of the reagent. It is recognized that increasing the hydrophobicity (or contact angle) of the coal particle can be due to the surfactant molecule adsorption on the solid surface. At 0 kg/ton and 4 kg/ton reagent additions, the contact angle of the coal surface was improved from 51° to 91°. Shown in Table 1 are the equilibrium contact angles of the Virginia coal samples.

Table 1. Effects of surface hydrophobicity and air bubbles on the dewatering of Virginia coal samples\* (-0.5 mm) using Reagent QX141 at 100 kPa air pressure.

Reagent Dosages (kg/ton)	Contact Angle (Degree)	Filtrate Surface Tension (mN/m)	Cake Formation Time (sec)		Moisture Content (%wt)	
			w/o Air	w/Air	w/o Air	w/Air
0	51	71	53	50	23.7	22.2
0.5	76	66	21	16	17.6	14.1
1	83	61	16	13	15.8	12.3
2	89	58	15	11	14.2	10.8
4	91	51	14	9	14.9	10.3

\* 7 cm in diameter air pressure filter; the sample crushed, ground and used; 2 minutes of air agitation; 2 minutes of conditioning time, particle size 0.5x 0 mm; cake thickness 1.5 cm; solid content 17.7%.

According to the Laplace equation, the pressure in the capillary tubes should be zero if the contact angle is 90°. This means that water in capillary tubes in the filter cake can be spontaneously removed without applying air/vacuum pressure. In other words, the water molecules under this condition cannot stay in the capillary tubes. Thus, the contact angle obtained using 4 kg/ton Reagent QX141 would reduce a great deal of capillary pressure in the coal cake. In all of the dewatering tests, it was observed that the applied pressures on the cake were decreased due to the hydrophobicity improvements of the particles.

*Filtrate Surface Tension:* Filtrate samples were taken at the end of the drying cycle time, and then the surface tension of the process liquid was measured using a ring method of a Sigma70 device. In the absence of the dewatering aid, the surface tension of the filtrate was 71 mN/m, which was very close to pure water surface tension (72 mN/m). As the reagent concentration was increased, the surface tension of the liquid was decreased to lower levels. With a 4 kg/ton reagent addition, the surface tension of the liquid was dropped to 51 mN/m. Note that the surface tension of the Reagent QX141 is around 26 mN/m and less than 0.05% of the reagent decrease the filtrate surface tension to this level. Thus, it may be concluded that most of the surfactant molecules adsorbed on the fine particles.

*Cake Formation Time:* This dewatering period was ended when a bulk of the water was passed through the filter cake surface. At the end of this period, the drying cycle time starts for a couple of minutes, depending on the particle size and the types of dewatering machines (Svarovsky, 1991). Several experiments were conducted on the fine coal samples to determine the cake formation times. The test result confirmed that in the presence of the reagents, the cake formation time was substantially decreased. For example, the cake formation time of 0 kg/ton and 4 kg/ton reagents were 53 sec and 14 sec, respectively. However, in the presence of air agitation to the slurry the cake formation times were 50 sec to 9 sec, which may be attributed to the fact that nano/micro size air bubbles were entrapped on the fine particles and improved the dewatering kinetics. Hence, the cake formation time of the reagent tests was approximately five times lower than that of the base case. This indicates that the change in the contact angle, surface tension, air bubble entrapped and the other cake parameters strongly affect the cake formation time.

*Moisture Content:* Moisture content is a major concern for a filter cake before further drying it in thermal dryers. According to this finding, it is assumed that the moisture reduction can also be dependent on the contact angle (or hydrophobicity) improvements on the fine particles. As previously stated, in the presence of the Reagent QX141, the contact angle was increased from 51° to 91°. Therefore, this should reduce the breakthrough pressure, cake formation time and dewettability of the fine particles, and increase the moisture reduction in the filter cake. In the base study, the product moisture was 23.7% at 100 kPa air pressure; in contrast, when a 4 kg/ton reagent was added to the same slurry, it was reduced to 14.9% where the contact angle was 91° at the solid/liquid/air interface.

In addition to the surface hydrophobization, as the slurry was agitated at 1600 rpm speed of the Denver flotation cell with air bubbles, 3-4% lower moisture content of filter cake was received at the same conditions. The reason is that when the slurry was mixed with air bubbles and then formed on the filter media, these bubbles could replace the water film adhering between the fine particles and make the cake dryer. Consequently, this result may provide that air agitation can help lower the moisture content of hydrophobized fine particles, which may be due to the microscopic size air bubble entrapment on the fine particles.

#### **4.2 Pittsburgh Coal Sample**

The tests were conducted using a 7 cm in diameter air pressure filter at a 100 kPa air pressure with a 2 minute drying cycle time and 1.5 cm cake thickness. Ash and sulfur contents of the

sample were 8.3% and 1.17%, respectively. The other test parameters were the same as the previous test. Reagent QX142 used in the present work was nonionic surfactants with less than 10 HUB number. The reagent was insoluble in water; therefore, they were used as solutions in appropriate solvents. For one part of the dewatering aid, two parts of solvents were added to make the solution. The test results given in Table 2 were obtained on a Pittsburgh dense medium coal sample, which was pulverized to -1.0 mm and then used for the tests.

It is seen that the low HLB surfactant constitutes an important group of dewatering aids for fine coal dewatering. For instance, at a 4 kg/ton reagent, contact angle of the coal sample was increased from 45° to 89° which represents twice as much as the base case; meanwhile, surface tension of the filtrate was decreased from 71 mN/m to 54 mN/m. Besides, when the same amount of reagent was added to the pulp, cake formation times were significantly reduced from 48 sec to 14 sec. Further improvement in cake formation time was also seen when air bubbles were incorporated to the hydrophobic particles.

The moisture content was the main objective of the test work. As seen, when the reagent dosages were increased from 0 kg/ton to 4 kg/ton, the moisture contents of the filter cakes were gradually decreased. For example, the moisture was reduced from 18.7 to 10.7% at 4 kg/ton of reagent addition, which represents approximately 43% reduction. However, at the same dewatering condition if air bubbles were given to the pulp during the conditioning time, this reduction was enhanced up to 58% comparing to the base tests obtained without air addition to the pulp. The test results indicated that the use of the dewatering aid and air bubbles decreased the cake moisture contents below 8% levels for the fine coal sample, which in turn could replace the thermal dryers used in preparation plants.

Table 2. Effects of surface hydrophobicity and air bubbles on the dewatering of Pittsburgh coal samples\* (-1 mm) using Reagent QX142 at 100 kPa air pressure.

Reagent Dosages (kg/ton)	Contact Angle (Degree)	Filtrate Surface Tension (mN/m)	Cake Formation Time (sec)		Moisture Content (%wt)	
			w/o Air	w/Air	w/o Air	w/Air
0	45	71	48	47	18.7	16.3
0.5	72	67	22	19	13.1	10.0
1	79	63	17	15	12.0	8.6
2	84	60	16	12	10.8	8.1
4	89	54	14	10	10.7	7.8

\* 7 cm in diameter air pressure filter; the sample crushed, ground and used; 2 minutes of air agitation; 2 minutes of conditioning time, particle size 1 mm x 0; cake thickness 1.5 cm; solid content 17.7%.

#### 4.3 British Columbia Coal Sample

The dense medium coal sample received from the operation plant located in British Columbia-Canada was crushed and ball mill ground to -0.6 mm before the tests. It was found that ash, sulfur and solid contents of sample were 7.2%, 0.87% and 17.3%, respectively. The dewatering



aid - code named as a Reagent QX143 was a low HUB hydrophobizing agent and used in the tests after dissolving in an appropriate solvent. The results obtained using the air pressure filter at 100 kPa air pressure, 2 minute drying cycle time and 1.5 cm cake thickness was given in Table 3.

Table 3. Effects of surface hydrophobicity and air bubbles on the dewatering of British Columbia coal samples\* (-0.6 mm) using Reagent QX143 at 100 kPa air pressure.

Reagent Dosages (kg/ton)	Contact Angle (Degree)	Filtrate Surface Tension (mN/m)	Cake Formation Time (sec)		Moisture Content (% wt)	
			w/o Air	w/Air	w/o Air	w/ Air
0	48	71	51	47	20.7	18.8
0.5	75	66	20	18	15.2	13.2
1	81	60	16	13	13.4	10.7
2	86	58	14	11	12.5	9.6
4	90	53	13	9	12.3	9.0

\* 7 cm in diameter air pressure filter; the sample crushed, ground and used; 2 minutes of air agitation; 2 minutes of conditioning time, particle size 0.6 mmx0; cake thickness 15 cm; solid content 17.3%.

The second, third and fourth columns of Table 3 were associated with contact angle, filtrate surface tension and cake formation time, which are important parameters in obtaining lower moisture content of a filter cake. It is seen that increasing reagent dosages from 0 kg/ton to 4 kg/ton also increased contact angles from 48° to 90° and decreased filtrate surface tensions (i.e., from 71 mN/m to 53 mN/m) and cake formation times (i.e., from 51 sec to 13 sec). It was found in the present study that the cake formation time was also dependent on the entrapped air bubbles on the fine coal particles. For instance, the cake formation time of the slurry was 3-4 seconds lower than the previous cake formation time received without air bubble addition.

Table 3 also shows a comparison of moisture contents in the presence and absence of air bubble addition on the hydrophobic fine coal particles. All the tests conducted on the British Columbia coal sample showed that hydrophobicity enhancement on the fine particles significantly decreased the moisture content of the filter cake. However, hydrophobicity plus air bubble attachment on the fine particles gave approximately 3% lower moisture content of filter cake as compared to the former test. These two parameters can also affect the hydrophobic coagulation where the fine particles can come together and act as larger particles, helping lower the overall moisture content. It is obvious that the moisture content below 10% can help solve the fine coal dewatering in the preparation plants where thermal dryers are extensively used.

## 5. MODEL DEVELOPMENT

The final moisture content remained in a filter cake varies depending on the particle size, applied pressure, drying cycle time, structure of filter cake, properties of solid and liquid, solid/liquid interfacial tension, temperature, etc (Svarovsky, 1991, Matteson, 1987 and Leonard, 1991). In addition, it was found out in this study that the efficiency of dewatering could be strongly related to the surface modification of the fine particles. In other words, the surface hydrophobicity and air bubble entrapment could also affect the dewatering of fine particles. It is assumed that when the particles are hydrophobic enough in water, microscopic bubbles can attach on the particle surface and make them nonwettable. According to this explanation, the process of the fine coal dewatering may be shown in Figure 3 depending on the surface hydrophobicity and air bubble entrapments.

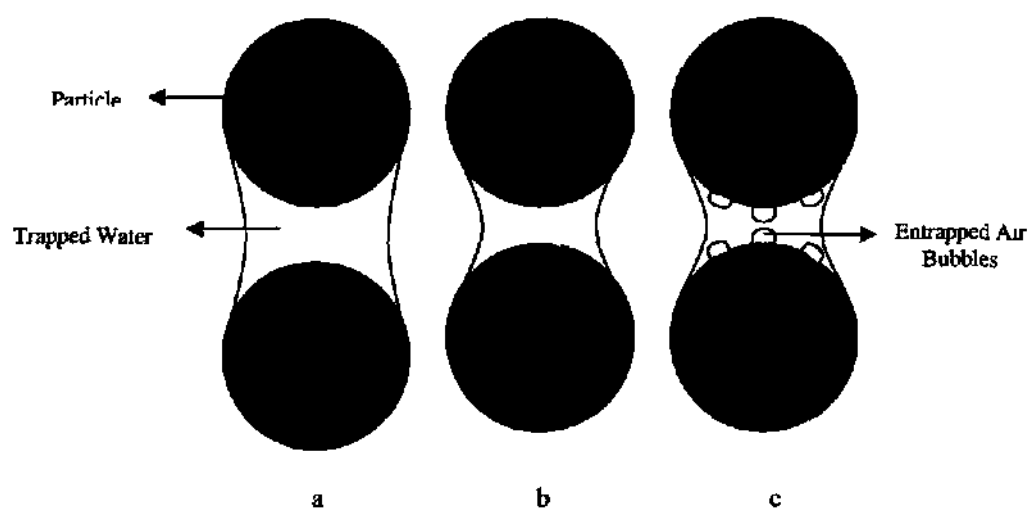


Figure 3. Schematic illustration of a possible dewatering process with a) two spherical particles, b) hydrophobized particles and c) hydrophobized particles with air bubble entrapment

As seen, unmodified two particles (Figure 3 a) are in capillary state with a film of trapped water, which is obtained after the pressure is applied on the filter cake. This situation is called equilibrium saturation with a larger meniscus of water between the particles, which may give higher moisture content of filter cake. In the second case (Figure 3 b), this meniscus becomes smaller than the previous one, which may be due to the fact that the hydrophobized fine particles are less wettable in the slurry and give lower moisture content because hydrophobic particles do not appreciate the water molecules on the surface. Finally, the third case (Figure 3 c) may be both the hydrophobicity and air bubble entrapment effects on the filter cake. It is seen in this model that micro/nano size air bubbles gather in between two particles and decrease the total moisture content of two particles. This may be a reason of the reducing cake formation time and overall moisture content of the filter cake.

## 6. CONCLUSIONS

According to the Laplace equation, achieving the lower cake moistures from fine coal particles during filtration is based on the surface tension lowenng, capillary radius enlargement, and contact angle improvements. The capillary radius enlargement can also be dependent on the hydrophobic coagulation. Consequently, the dewatering chemicals probably control all these parameters and give such a high moisture reductions.

In addition, the dewatering kinetics of the sample was also increased approximately 4 times higher than the base case because of the surface hydrophobicity of the coal particles. For example, the base tests and 4 kg/ton reagent tests gave around 50 seconds and 10 seconds cake formation times, respectively. This means that the capacity of the filtration machines can be gradually increased in the preparation plants.

More interesting results were received when the coal slurry was agitated with air bubbles in a floatation cell. In other words, higher kinetics and lower moisture content can be obtained with air bubble entrapment on the hydrophobized fine particles. The reason is that if the particles are hydrophobized with the dewatering aids (see the contact angle improvements), micro/nano size fine bubbles can attach onto the hydrophobic particles and make them nonwetttable in the pulp. According to the model developed in this study, this can give an advantage in lowering the moisture content of the filter cakes. Overall, using hydrophobization and air bubble entrapment procedures, throughput of the filters can be improved and dewatering costs and environmental concerns of the thermal dryers can be reduced for the industry.

More detailed studies are necessary to determine the effects of hydrophobicity and air bubble entrapment on the processing of filtration, flotation, coagulation, flocculation, selective flocculation, sedimentation and other wet methods of fine coal, mineral and colloidal particles.

## REFERENCES

- Adamson, A.W, and Gast, A.P.** (1997) *Physical Chemistry of Surfaces*, Sixth edition, John Wiley and Sons, USA.
- Asmatulu, R.** (2001b) Removal of Moisture in Fine Particles by Applying High Centrifugal Forces, *Yerbilimleri Dergisi*, Çukurova University.
- Asmatulu, R.** (2002) Dewatering of Fine Particles with a Büchner Vacuum Filter, *Madencilik Dergisi* (TMMOB Yayın Organi), (in press)
- Asmatulu, R. and Ipekoglu, B.** (2001a) Acid-Base Interactions in Adsorption Processes of Surfaces, *Ore Dressing*, pp. 1-10.
- Carman, P.C.** (1937) Fluid Flow through Granular Beds, *Trans. Ins. Chem. Eng.*, Vol. 15, pp. 150-166.
- Condie, D.J., and Veal, C.J.,** (1997) Modeling the Vacuum Filtration of Fine Coal: Part 2, *Filtration and Separation*, pp. 9-16.
- Condie, D.J., Hinkel, M., and Veal, C.J.** (1996) Modeling the Vacuum Filtration of Fine Coal, *Filtration and Separation*, pp. 825-833.

- Couch, G.R.** (1991) Advanced Coal Cleaning Technology, IEA Coal Research/44, London, UK
- Gray, V.R.** (1958) The Dewatering of Fine Coal, *Journal Inst. Fuel*, Vol. 31, pp.96-108.
- Kozney, J. (1927) Über Kapillare Leitung des Wassers in Boden, *Wein Akad. Wiss. Sitz. Berichte*, Vol. 136 (Ha), pp.271-306.
- Kural, O.** (1994) Coal, Resources, Properties, Utilization, Pollution, Istanbul -Turkey.
- Leja, J. (1982) Surface Chemistry of Forth Flotation, University of British Columbia, Vancouver- Canada.
- Leonard, J.W., and Hardinge, B.C.** (1991) Coal Preparation - 5<sup>th</sup> Edition, SME Book, USA.
- Matteson, M.J., and Orr, C. (1987) Filtration - Principles and Practices - 2<sup>nd</sup> Edition, Chemical Inductires/27, USA.
- Mchale, E.** (1994), in panel discussion on "Coal Utilization," 19<sup>th</sup> International Conference on Coal Utilization and Fuel System, Clearwater, Florida.
- Moudgil, B.M., and Scheiner, B.J.** (1989) Flocculation and Dewatering, United Engineering Trustees, Inc., USA,
- Myers D.** (1988) Surfactant Science and Technology, VCH Publisher, USA.
- Osborne D.G.** (1988) Solid - Liquid Separation, Chapter 10, Volume 1, Coal Preparation Technology, Indonesia.
- Singh, B.P.** (1997) The Influence of Surface Phenomena on the Dewatering of Fine Clean Coal *Filtration and Separation*, pp. 159-163.
- Svarovsky, B. (1991) Solid-liquid Separation, Second Edition, London.
- Yoon, RH. and Basilio, CI.** (1997) USA Patent 5,670,056

## **ZONGULDAK VE SOMA-EYNEZ KÖMÜR KARIŞIMLARINDAN ÖN-ISITMA VE BASINÇLI-ŞARJ YÖNTEMLERİ UYGULANARAK METALURJİK KOK ELDESİ**

### **APPLICATION OF THE PRE-HEATING AND STAMP-CHARGING PROCESSES ON THE METALLURGICAL COKE PRODUCTION FROM THE ZONGULDAK AND SOMA-EYNEZ COAL MIXTURES**

**Ümit ÖZDEN**, *MTA Genel Müdürlüğü Maden Analizi ve Teknolojisi Dairesi, Yakıt Teknolojisi Birimi, Soğutozu 06520 Ankara*

#### **ÖZET**

Koklaşmayan Soma-Eynez linyit kömürünün, Ön-Isıtma ve Basınçlı-Şarj yöntemlerinin uygulanması suretiyle koklaşan Zonguldak kömürüne karıştırılarak yüksek fırın koku üretiminde kullanılmasının hangi şartlarda ve karışım oranına kadar mümkün olduğunun saptanması için yan pilot ölçekte koklaştırma çalışması yapılmıştır. Bu maksatla 3.0 mm'nin altına kırılmış kömürlerden Soma kömürü %10 arttırılmak suretiyle %60 oranına kadar Zonguldak kömürüne karıştırılarak 7 kg kapasiteli kamara tipi fırında koklanmıştır. Elde edilen karışım kokları DIN-Standartlarına uygun olarak elek analizi ve sağlamlık testlerinden geçirilmiş ve tam analizleri yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda Ön Isıtma ve Basınçlı Şarj yöntemlerinin uygulanması suretiyle metalurjik kok özelliklerine sahip bir kokun üretilmesi şartıyla Zonguldak kömürüne % 40-45 oranına kadar Soma-Eynez kömürünün karıştırılmasının mümkün olacağı saptanmıştır.

#### **ABSTRACT**

A set of semi-pilot scale coking-chamber experiments was conducted to determine at what conditions and mixing ratios non-coking Soma-Eynez lignite coal could be blended with coking Zonguldak coal to produce metallurgical coke by the application of pre-heating and stamp charging processes. Both coals were crushed to -3.0 mm particle size. Soma coal was blended with Zonguldak coal at multiples of 10% weight ratio upto 60% , and mixtures were coked in a 7 kg chamber type oven. The crushing strength and abrasion resistance of cokes produced were measured according to the related DIN standards, and approximate analyses were done as well. The experimental results showed that up to 40-45% Soma-Eynez coal could be mixed with Zonguldak coal to produce a metallurgically satisfying coke by using these methods.

## 1. PROSESLERLE İLGİLİ LİTERATÜR BİLGİLERİ

Ön Isıtma ve Basıncılı Şarj proseslerinin endüstriyel ve bilimsel çalışmaları ile ilgili yayınlar incelendiğinde, bu iki yöntemin birçok Avrupa ve Uzakdoğu ülkesinde metalurjik kok üretiminde uygulandığı tespit edilmektedir. Kömüre uygulanan teknolojilerin ve her türlü bilgilerin teferruatlı bir şekilde anlatıldığı; kömürün her türlü işleminin incelendiği bir kitapta (Eliot 1981) Basıncılı Şarj Yöntemi, yüksek uçucu madde içeren ve koklaşma özellikleri bu sebeple kötü olan Avrupa'nın Silezya, Saksonya, Loren, Çek ve Saar bölgeleri kömürlerinden yeterli sağlamlıkta metalurjik kok eldesi için uygulandığından bahsedilmektedir.

Konvensiyonel yöntemde kömür kamaralara kendi ağırlığıyla şarj edildiğinden yığın yoğunluğu  $700-780 \text{ kg/m}^3$  olurken, Basıncılı Şarj yönteminde kamaradaki yığın yoğunluğu  $900-950 \text{ kg/m}^3$ 'e kadar çıkarılmaktadır. Yığın yoğunluğunun artmasıyla kömürün koklaşma basıncı artar ve koklaşma özelliği düşük olan kömürler kullanıldığında fırın duvarlarına temas daha yakın olduğundan daha iyi bir ısı transferi sağlanır. Ön ısıtma yönteminin kok üretiminde kullanılmasının önemi bütün dünyada sürekli artmaktadır. Bu prosesin uygulandığı Demir ve Çelik işletmeleri halen Amerika Birleşik Devletleri, Güney Afrika ve Federal Almanya'da bulunmakta; Japonya ve Kanada'da kurulma veya planlanma aşamasındadır. Almanya'da, az koklaşan ve yüksek uçuculu kömürlerin Ön ısıtma işlemi kok fırınlarının dışında bir reaktör içinde yapılmaktadır. Nemli kömürlerden kok üretiminde, bu yöntemle aynı sürede üretilen kokun sağlamlığı artmakta ve parça dağılımının daha büyük boyutlara kayması sağlanmaktadır. Bu yöntem koklaşma süresini %35-45 daha kısaltması yanında elde edilen kokun Shatter indeksinin  $1/4$  inch değerini %3-6 ve M40 indeksini %7-12 arttırırken, Mio indeksini % 1,5-2,5 düşürmektedir.

Kömürlerin kok fırınlarına şarjında Ön Isıtma yönteminin uygulanması ile ilgili Amerika Birleşik Devletlerinde yapılan bir çalışmada (Jackman ve Helfinkine) kömürlerin fırınlara şarjından önce plastik hale geldiği sıcaklığa kadar ısıtılmasının ciddi işletme sorunlarını beraberinde getirdiğinden bahsedilmektedir. Buna karşılık şarj edilen kömürün  $125^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılması suretiyle kurutulmasının koklaşma süresinin kısaltılması, üretimin arttırılması ve kokun fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi gibi avantajları bulunmaktadır. Araştırmacılar bu sonuçlara, kömür karışımlarıyla pilot ölçekte yaptıkları Ön Isıtma deneyleri sonucunda ulaşmışlardır.

Yine Demir ve Çelik üretimiyle ilgili yürütülen araştırma ve endüstriyel çalışmalarında meydana gelen gelişmelerin değerlendirildiği kitabın (Metalurgical Coals and Coke), kömürlerin metalürji sanayiinde kullanılması ile ilgili bölümünde, kömürün Ön Isıtılması yöntemi, kömür ve karışımlarının kamaralara şarjından önce neminin azaltılması işlemine verilen isim olarak gösterilmiştir. Ön ısıtılan kömür fazla nem içermez ve fırına yüksek bir sıcaklıkta şarj edilir; böylece kömürün suyunun buharlaşması için zaman harcanmasına gerek kalmaması sebebiyle koklaşma süresi kısalmıştır. Teorik olarak koklaşmada kullanılan ısının %25'i kömürün kurutulmasında harcanmaktadır. Ayrıca nemin alınması kömür taneciklerinin ara boşluklarının azalmasını ve böylece fırında daha yüksek bir yığın yoğunluğu meydana gelmesini sağlamaktadır. Böylece fırın verimliliğinin %30-50 artması mümkün olmaktadır. Bu

işlemlerle bağımlı diğer bir avantaj da, koklaşma süresinin kısalmasıyla kok kamaralarında konveksiyon ve radyasyonla meydana gelen ısı kaybının azalmasıdır.

Ön Isıtma teknolojisinin, koklaşma esnasından yüksek yumuşama gösteren kömür ve kömür karışımlarına uygulanabilmesi önemli bir özelliği olarak ifade edilmiştir. Kokun aşınma dayanımı ve sağlamlık bakımından kalitesinin geliştirilmesi, ürünün uniform olarak elde edilmesi ve ısı transferinin yavaş olması suretiyle homojen bir porozite ve büzülme sırasında koktaki ısıl gerilimin azalmasıyla sağlanmaktadır. Bu yöntemin bilinen diğer bir avantajı da, proses kontrolü sırasında kömürün sıcaklığının istendiği gibi ayarlanabilmesi, uçucu ve nemin kısmen önceden alınması suretiyle çevre problemlerinin azaltılması, kokun daha homojen olması yüzünden boşaltma İşleminin daha kolay yapılması ve parça dağılımının 20-80mm fraksiyonunun daha fazla olmasıyla kullanılmaya daha uygun olmasıdır.

Değişik ülkelerde Ön Isıtma prosesinin çeşitli uygulama varyasyonları geliştirilmiştir. Fransa'da geliştirilen Coaltek yöntemi, Almanya'da Pre-Carbon ve İngiltere'de geliştirilen Simcar yöntemleri bunlardan birkaçıdır. Kömürün Ön Isıtması ile ilgili Önemli diğer bir husus da koklaşma kapasitesi daha az olan kömür karışımlarından, sağlam kok elde edilmesidir. Daha ucuz kömürlerin koklaşmada kullanılabilmesi sonucunda kömür potansiyelinde %10'dan fazla bir artış olmaktadır. 2000 yılında Ön Isıtma sisteminin uygulandığı kömür 2 milyon tona ulaşmıştır.

Basıncılı Şarj yönteminin avantajı da Ön Isıtma yönteminde olduğu gibi konvensiyonel yöntemlerde az kullanılan marjinal kok kömürlerinin de bu yöntemde kullanılabilmesidir. Basıncılı Şarj yönteminin bir diğer avantajı da yüksek şarj yoğunluğuyla verimliliğin arttırılmasıdır. Yeni Basıncılı Şarj sistemleri Fransa'nın Lorrain ve Almanya'nın Saar bölgelerinde kurulmuştur. Bunların dışında Polonya ve Çek Cumhuriyetinin Silezya bölgesinde ve Japonya ile Güney Afrikada da bazı tesislerde bu yöntemin uygulanması ile ticari kapasite 10 milyon tona ulaşmıştır.

4. Avrupa Demir Çelik ve Kok Kalitesi Sempozyumu dolayısıyla (Grosspietsch ve Lungen, 2000) tarafından yayınlanan makalede, yüksek finnlarm daha az kok sarf edilmesi ve finnlarm daha uzun süre dayanabilmesi için kullanılan kokun kalitesinin yüksek olması gerektiğinden bahsedilmiştir. Bilhassa kokun Kok reaktivite indeksinin (CRI) ile kokun CO<sub>2</sub> ile reaksiyonu sırasında ölçülen Sağlamlık indeksinin (CSR) yüksek finn reaksiyon sıcaklığı değerinin önemi büyük olmaktadır. Kokun Reaksiyon Stabilité indeksinin değeri, finnda büyük basınç düşüşlerinin meydana gelmemesi için %60' dan küçük olmaması ve Kok Reaktivite İndeksinde %20-30 arasında olması gerekmektedir. Yüksek finn işletmesi sonuçları, kokun yükselen CSR İndeksi değerleriyle yüksek finna kömür enjeksiyonunun arttırılabileceğini; böylece toplam redaksiyon maddesi kullanım miktarının azaldığını ve yüksek finn gaz geçirgenliğinin iyileştiğini göstermiştir.

Aynı sempozyumda sunulan Lungen'in (2000) bildirisinde, gelecekte de yüksek finn prosesi, demir cevheri indirgemesi ve çelik üretiminde hammadde üreten temel yöntem olarak kalacağından söz edilmektedir. Buna karşılık Direkt-Redüksiyon yöntemi de uygun fiyatla gaz temin eden ülkelerde rekabet olanağına sahip olacağı ifade edilmiştir.

Konuyla ilgili yayınlardan saptanan yukarıdaki bilgiler dışında, tarafımızdan uzun yıllardır yürütülen çeşitli ülkelerde geliştirilmiş metalurjik kok proseslerinin Türkiye kömürlerine uygulanması suretiyle yapılan proje çalışmalarının sonuçları çeşitli MTA Gen. Md.'lüğü raporlarında ve sempozyum bildirilerinde tartışılmıştır.

## 2. GİRİŞ

Ülkemizde demir cevherinden çelik Üreten üç Demir ve Çelik tesisinden hiç biri redüksiyon maddesi olarak kullandığı koklaşan kömürün tamamını Zonguldak bölgesinden temin etmemektedir. Bunlardan iskenderun'daki Demir ve Çelik fabrikaları kömür ihtiyacını tamamen yurt dışından temin edilirken, Ereğli ve Karabük tesisleri kullandıkları kömürün takriben % 15 gibi az bir miktarını TTK Kurumundan temin etmektedir. Avusturalya, ABD ve Kanada'dan ithal edilen koklaşan taşkömürün 2001 yılında 7 milyon tonu geçerken, ETK Bakanlığının yaptığı prospeksiyon çalışmalarına göre 2020 yılında toplam 91 milyon tona ulaşacağı tahmin edilmektedir. Aynı yıl metalurjik kok ihtiyacının 17.5 milyon ton olacağı tahmin edilmektedir. Yurt dışından ithal edilen kok kömürünün şu andaki ortalama FOB fiyatı 45-50 \$ olduğundan, halen yurtdışına ödenen döviz büyük meblağlara ulaşmaktadır.

Ereğli Demir ve Çelik tesisleri 1980 yılına kadar kömür ihtiyacını Zonguldak bölgesinden temin ederken, daha sonraki yıllarda paçallama tesislerinin devreye girmesi sonucunda planlı olarak kömür ihtiyacını her yıl daha büyük bir oranda yurt dışından ithal etmeye başlamıştır. Zonguldak bölgesi kömürlerinin kok üretiminde kullanılmamasına sebep olarak, ithal edilen kömürlere göre kül ve alkali madde miktarının daha yüksek ve elde edilen kok stabilitesinin daha düşük olduğu gösterilmektedir. Dairemizde Zonguldak bölgesi kömürleriyle yapılan zenginleştirme çalışmaları sonucunda, Zonguldak bölgesi lavvar çıkışlı kömürlerinin kül oranının ithal kömürlere göre bir miktar daha yüksek olmasının sebebinin, kömürlerin hazırlandığı tesislerin eski olması ve modernizasyonunun yapılmamış olmasından dolayı meydana gelen kaçaklar olduğu saptanmıştır. Gereken modernizasyon çalışması yapıldığında Zonguldak bölgesi kömürlerinin, ithal edilen kömürlere göre daha düşük alkali ve kül oranına ineceği ve kok stabilite değerlenirinde yükseleceği muhakkaktır.

Diğer taraftan TKİ Genel Müdürlüğü tarafından işletilen Batı Anadolu'da kalitesi yüksek, kül ve kükürt oranı düşük, jeolojik yaşı yüksek kömürlerin koklaşan Zonguldak bölgesi kömürleri ile dünyanın birçok ülkesinde uygulanan modern koklaşma yöntemlerine göre kanştırılarak metalurjik kok üretiminde kullanılması mümkündür. Bu yeni yöntemlerin uygulanması için halen kullanılan kok fabrikalarının yanında ilave bazı tesislerin kurulması gerekmektedir.

Bu yöntemlerden Japon Sumitomo Demir ve Çelik tesislerinde geliştirilip endüstriyel boyutta uygulanan Sumi-Coal yöntemine göre, koklaşma özelliği göstermeyen kömürlerin koklaşan kömürlerle birlikte briketlendikten sonra, koklaşan kömürle hesaplanan oranlarda homojen bir şekilde karıştırılmak suretiyle elde edilen şarj kameralarda metalurjik kok haline dönüştürülebilmektedir. Yöntemin Zonguldak koklaşan kömürü ve Armutçuk veya Amasra gibi koklaşma özelliği az olan kömürlere uygulanması suretiyle müessesemizde 1979 yılında yapılan proje çalışmasında Ereğli Demir ve Çelik Fabrikalarının 500 kg'lık test fırınında karışımların koklaşma



sonucunda, Amasra veya Armutçuk kömürünün %25-30 oranında Zonguldak kömürüne karıştırılarak yüksek fırın koku eldesinin mümkün olacağı görülmüştür.

Koklaşma özelliği kötü olan kömürlerin metalurjik kok üretiminde kullanılmasını mümkün kılan diğer bir yöntemde Form-Kok prosedir. Bu yöntemde, koklaşma özelliği olmayan kömür maden kömürü ile karıştırıldıktan sonra briketlenir ve dikey fırınlarda sürekli bir şekilde koklaşmak suretiyle metalurjik kok elde edilir. Dairemizdeki kok fırınında yaptığımız bir Form-Kok proje çalışmasında, Soma-Eynez kömürünün %50-60 oranında Zonguldak kok kömürüne karıştırılması suretiyle metalurjik kok eldesinin mümkün olacağı saptanmıştır. Form-Kok yönteminin dezavantajı mevcut kok fabrikalarına uygulanmaması sebebiyle tesis yatırımının diğer yöntemlere göre çok daha yüksek olmasıdır.

Yine koklaşma özelliği olmayan kömürlerin koklaşan kömürlere karıştırılması suretiyle metalurjik kok eldesini mümkün kılan ve birçok endüstrilemiş ülkede uygulanan Ön Isıtma (Pre-Heating) ve Basıncılı Şarj (Stamp-Charging) procesten mevcut konvensiyonel kok fabrikalarında en kolay uygulanabilecek yöntemlerdir.

### **3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

#### **3.1. Numune Hazırlama**

Zonguldak Çatalağzı lavvarmdan getirilen 0-50 mm boyut aralığındaki koklaşan kömürle, Manisa Soma-Eynez lavvarmdan getirilen koklaşma özelliği olmayan kömür yüksek verimli bir döner kırıcıda 150 kg'lık partiler halinde 3 mm'nin altına kırıldıktan sonra 2,8-0,5 mm elek serisiyle elek analizleri yapılarak her iki kömürün tane dağılımı saptanmıştır (Çizelge 1).

Her iki kömürden alınan numunelerin tam analizleri Kömür Analiz biriminde yaptırılarak, kömürlerden daha sonra elde edilecek kokun yüksek fırında kullanılması için önemli olan kükürt oranı ve cinsleri, kül miktarı, kalorisi, uçuşu madde içeriği ve sabit karbon oranı saptanmıştır (Çizelge 2).

#### **3.2. Ön Isıtma Koklaşma Denemeleri**

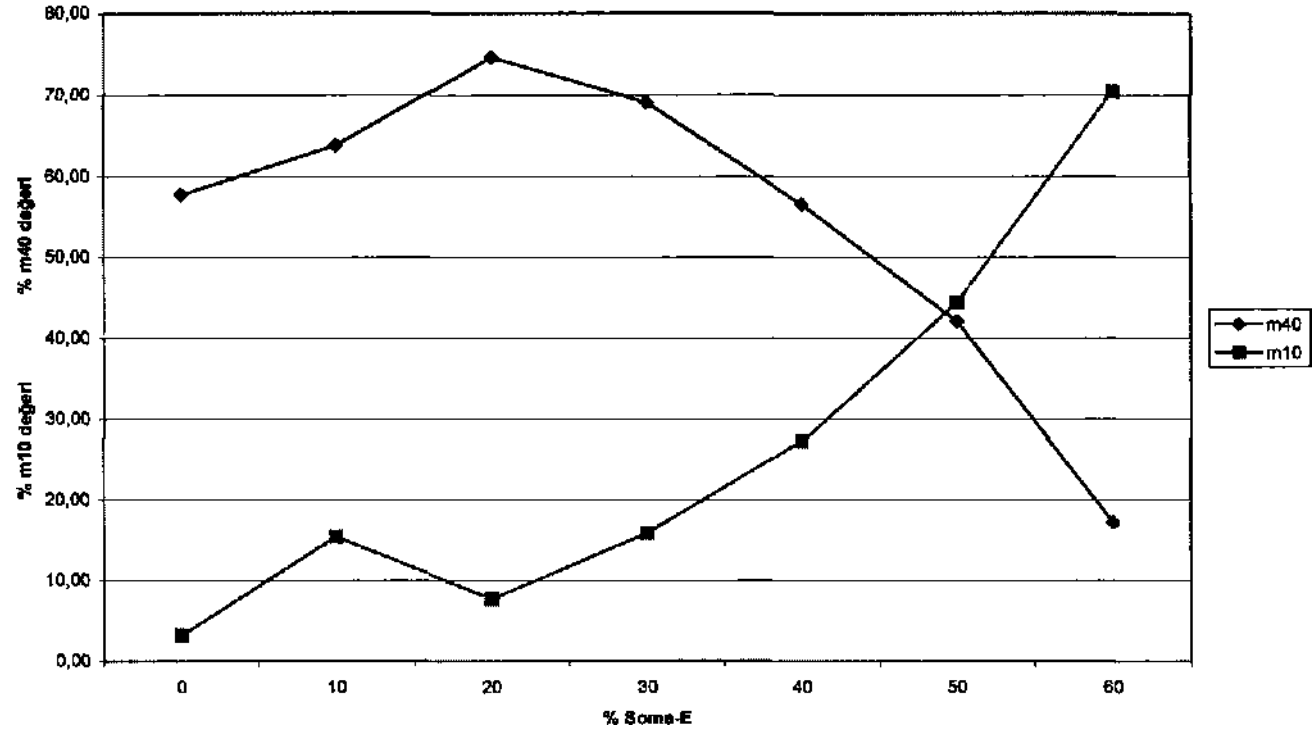
Ön ısıtma yönteminin uygulanmasıyla metalurjik kok eldesinin denenmesi maksadıyla, Soma-Eynez kömürü % 10 arttırılmak suretiyle %60 oranına kadar Zonguldak kömürüne karıştırılarak çeşitli oranlarda 7 kg'lık deney numuneleri hazırlanmıştır. Numunelerin neminin koklaşma İşleminde önce düşürülmesini sağlamak üzere, 300-400°C sabit sıcaklığa ısıtılmış fırında büyük oranda kurutma işlemi uygulanmıştır. Daha sonra fırın sıcaklığı 1300°C'a kadar muntazaman yükseltilerek karışım tamamen koklaştırılmaktadır. Suyla söndürülen kok numunesi etüvde tamamen kurutulduktan sonra Alman DİN standartlarına uygun olarak +10-50 mm yuvarlak delikli eleklerde elenmiş ve +40 mm'nin üstünde kalan kısmı tambur testine tabi tutularak Çizelge 3 ve Şekil 1 'de verilen sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 1 Zonguldak ve Soma-Eynez kömürlennin elek analizleri sonuçları.

	Zong Köm (%,20-50mm)	Zong Köm (%,0-10mm)	Soma-Eynez Köm (%, 18-50 mm)
> 2 8 mm	10 8	82	22 0
28 - 20 m m	13.1	78	172
20 - 14mm	16 6	96	160
14 - 1 Onun	130	112	12 2
10 - 0710 mm	117	97	90
0710 - 05 mm	71	92	66
< 0 5 mm	27 6	44 3	17 0

Çizelge 2. Zonguldak ve Soma Kömürlerinin Tam Analizi

	Zonguldak (18-50 mm)			Zonguldak (0-10 mm)			Manisa,Soma,Eynez (20-50 mm)			
	Havada Kuru Kömür	Kuru Kömür (sb)	Saf Kömür (skb)	Havada Kuru Kömür	Kuru Kömür (sb)	Saf Kömür (skb)	Havada Kuru Kömür	Kuru Kömür (sb)	Saf Kömür (skb)	
Su(%)	2,05	-	-	3,63	-	-	12,93	-	-	
Kul (%)	12,68	12,95	-	9,69	10,00	-	11,66	13,39	-	
Uçucu Madde (%)	26,25	26,80	30,79	25,91	26,89	29,90	47,98	55,11	63,63	
Sabit C (%)	59,01	60,25	68,51	60,77	63,06	70,11	27,43	31,50	36,38	
Yanar Kükürt (%)	2,08	2,12	2,44	1,74	1,81	2,01	0,19	0,22	30,25	
Külde Kükürt (%)	0,50	0,51	0,59	0,46	0,48	0,53	0,41	0,47	0,54	
Toplam Kükürt (%)	2,58	2,63	3,03	2,20	2,29	2,54	0,69	0,69	•0,80	
Koklaşma ISO Yöntemi	Kok (%)	61,07	62,35	71,63	80,71	83,75	93,12	40,09	46,04	53,16
	Gaz (%)	38,93	3765	28,37	18,29	16,25	6,88	59,91	53,96	46,84
Aşağı Kalori (kcal/kg)	7237	7388	8487	7759	7876	8757	5298	6085	7026	
Yukarı Kalori (kcal/kg)	7261	7413	8516	7800	8094	8934	5334	6126	7073	



Şekil 1. Zonguldak ve SomeE kömür karışımlarının ön ısıtma yöntemine göre elde edilen koklarının tambur test sonuçları.

Çizelge 3 Zonguldak ve Soma<sub>E</sub> kömür karışımlarının ön ısıtma yöntemine göre koklaştırma deney sonuçları.

Kömür Oranları		On Isıtma Sic (°C)	Koklaşma süresi (dk)	Koklaşma Hızı (mm/st)	Kok Verimi (Kuru Baz)	Test Sonu Fırın Duvar Sic (°C)	Test Sonu ın Merkez Sic (°C)	Elek Analizi Sonuçları (Kok)					Tambur Test Sonuçları	
Zong (%)	Soma <sub>E</sub> (%)							+40 mm	40 - 30 mm	30 - 20 mm	20 - 10 mm	-10 mm	m <sub>40</sub>	m <sub>10</sub>
100		340	575	10,44	61,40	1350	1000	79,8	3,6	9,3	1,2	6,0	50,2	0,0
100	-	500	315	19,04	72,90	1360	930	90,6	3,1	0,7	0,4	5,2	65,3	6,4
90	10	500	320	18,76	65,90	1320	900	95,8	1,8	1,3	0,7	0,4	56,4	9,0
90	10	420	285	23,16	59,60	930	900	86,0	1,0	2,0	3,6	8,4	71,2	21,8
80	20	500	245	24,49	62,70	1350	950	96,8	0,7	1,1	0,5	0,8	69,1	8,7
80	20	430	310	21,28	63,20	1050	1000	92,3	0,6	1,7	1,9	3,5	80,2	6,7
70	30	500	215	27,91	61,90	1220	1000	97,4	0,8	0,8	0,6	0,3	61,2	13,2
70	30	400	340	19,40	64,50	1050	600	95,2	1,6	0,6	0,4	2,2	77,0	18,5
60	40	550	225	26,70	57,20	1350	1200	97,5	0,5	0,6	0,4	0,8	59,1	17,3
60	40	480	325	20,30	60,00	1100	1060	95,2	0,3	0,9	0,8	2,8	54,1	37,3
50	50	500	210	28,60	57,10	1360	920	97,5	0,5	-	0,8	1,1	51,3	29,2
50	50	520	348	18,97	53,40	1050	800	96,8	0,3	0,4	0,2	2,3	32,8	59,6
40	60	500	195	30,80	46,60	1370	920	95,4	1,4	0,5	1,8	0,7	23,1	61,9
40	60	580	330	20,00	47,40	1110	910	91,1	0,3	0,8	0,8	7,0	11,3	78,9

### 3.3. Basıncılı Şarj Koklaşma Denemeleri

Aynı şekilde hazırlanan kömür karışımları fırının karton şarj kutularına doldurulduktan sonra üstten bastırılmak suretiyle yığın yoğunluğu 1.2 gr/cm<sup>3</sup>'e kadar çıkarılmıştır. Böylece yığın yoğunluğu arttırıl an numuneler 1300°C'a ısıtılan fırına şarj edilip 3-4 st gaz çıkışı tamamen bitip merkez sıcaklığı 900°C civarına varana kadar koklaştırılmıştır. Böylece elde edilen koklar Ön Isıtma deneylerinde anlatıldığı şekilde sağlamlık testlerine tabii tutulmuş ve sonuçlar Çizelge 4 ve Şekil 2'de birarada verilmiştir.

### 4. Kömürlerin Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

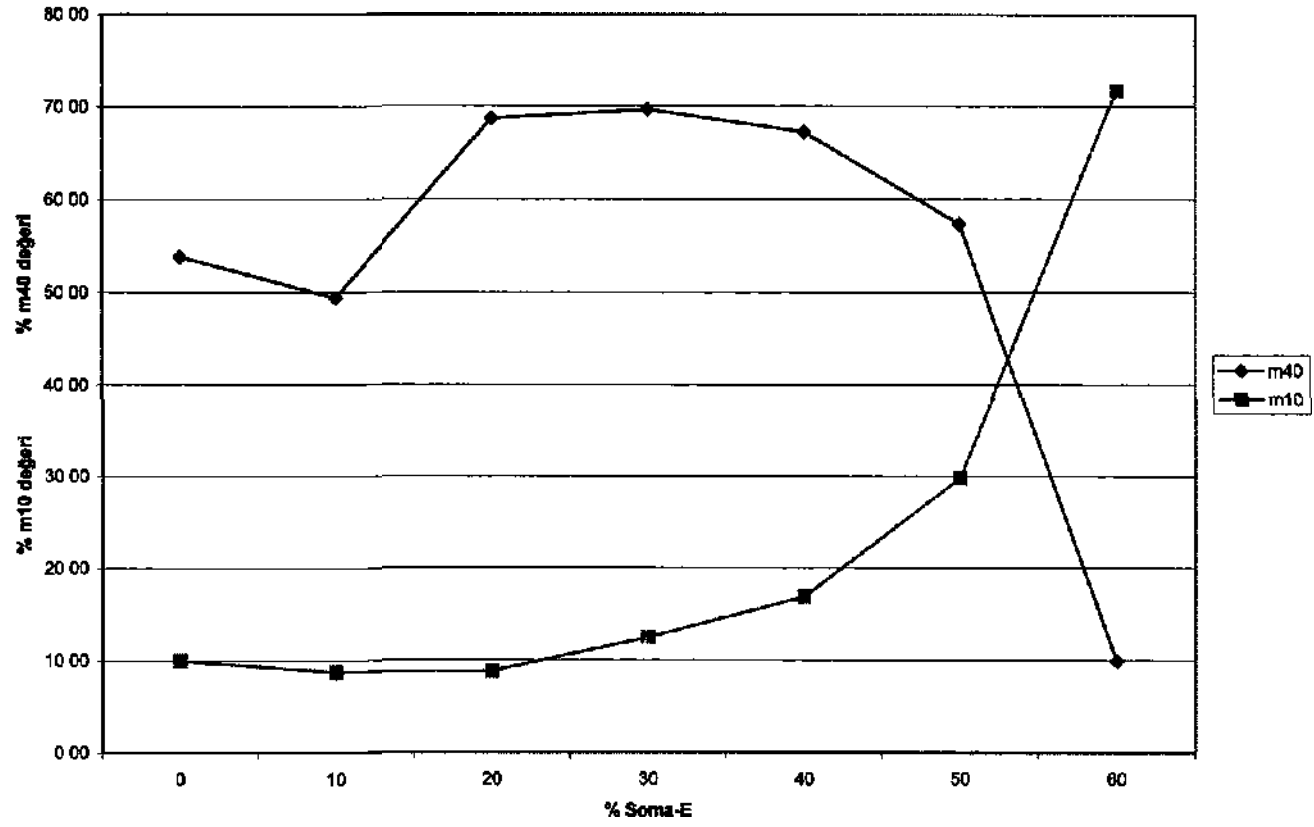
Çalışmalarda kullanılan kömürlerin elek ve tam analiz sonuçları Çizelge 1 ve Çizelge 2'de verilmiştir. Kömürlerin elek analizleri incelendiğinde Soma-Eynez kömürünün 2,8 mm'nin üzerinde kalan yüzdesi 10,8 iken 0,5 mm'nin altına geçen ince fraksiyon oranı 27,6 olmuştur. Aynı kınada ve aynı şartlarda öğütülen Zonguldak kömürünün kaba fraksiyonu %8,2 iken toz olan kısmı %44,3 değeriyle Soma kömürünün neredeyse iki misline ulaşmıştır. Nitekim Zonguldak kömürüne göre daha yumuşak bir kömür olan Soma-Eynez kömürünün kuru bazdaki kül oranı %13,4 iken Zonguldak kömürünün oranı parça kömür için %13,0 ve 18 mm altı numune için %10 bulunmuştur.

Buna karşılık uçucu madde yüzdeleri koklaşan Zonguldak kömürü için %29,9 olurken Soma-Eynez kömüründe %63,3 gibi beklenenin iki misli yüksek bir değer elde edilmiştir. Soma-Eynez kömürünün Miyosen devri kömürü olması dolayısıyla alt ve üst Vestfalien devri kömürü olan Zonguldak bölgesi kömürlerinden biraz daha genç bir kömür olduğu bilinmektedir. Nitekim kömürlerin kalori değerleri de kömürleşme derecesi ile orantılı olduğundan Zonguldak kömürünün kalori değeri 7413-8094 kcal/kg değerine çıkarken, Soma-Eynez kömürü için 6126 kcal/kg değerinde kalmıştır. Zonguldak kömürünün kükürt oranı %2,63 gibi büyük bir değer olmasına karşın, bu kükürtün %80'inin yanar kükürt olması koklaştırma işlemi esnasında ayrılması yüzünden önemli olmamaktadır. Soma kömürünün kükürt oranı kuru bazda %0,69 gibi kok eldesi için gayet uygun bir miktardır.

Kömür verim analiz değerleri koklaşan kömür için %70 civarında olurken, koklaşmayan kömürde %40 gibi daha düşük bir değer olmuştur. KuUamlan kömürlerin analiz değerleri halen yurt dışından ithal edilen kömürlerin özelliklerinden birkaç önemsiz nokta dışında farklı değildir.

Çizelge 4. Zonguldak ve Soman kömür karışımlarının basınçlı şarj yöntemine göre koklaşırma deney sonuçları.

Kömür Oranları		Ön Isıtma Sic (°C)	Koklaşma süresi (dk)	Koklaşma Hızı (mm/st)	Kok Verimi (Kuru Baz)	Test Sonu Fırın Duvar Sic. (°C)	Test Sonu Fırın Merkez Sic. (°C)	Elek Analizi Sonuçları (Kok)					Tambur Test Sonuçları	
Zong. (%)	Soma <sub>B</sub> (%)							+40 mm	40 – 30 mm	30 – 20 mm	20 – 10 mm	-10 mm	m <sub>40</sub>	m <sub>10</sub>
100	-	1200	210	28,6	77,8	1400	900	89,8	3,9	1,3	0,4	4,4	47,6	5,6
100	-	770	238	27,7	72,9	1080	800	96,3	0,6	0,7	0,7	1,7	66,3	14,8
100	-	1050	213	31,0	75,7	1120	850	93,9	4,2	1,0	0,6	0,3	47,7	9,5
90	10	1000	217	30,4	72,4	1200	1000	93,0	4,5	1,6	0,6	0,2	53,0	6,7
90	10	1000	210	36,7	73,7	1270	1100	95,3	2,2	1,2	0,6	0,7	45,9	10,8
80	20	1260	185	35,7	71,6	1200	850	94,5	4,1	0,4	0,5	0,5	55,7	7,9
80	20	1860	270	24,4	70,0	1160	1060	98,1	0,7	0,6	0,1	0,5	81,8	9,8
70	30	940	187	35,3	69,6	1150	800	95,8	3,1	0,4	0,5	0,2	62,2	10,7
70	30	920	255	25,9	67,6	1130	980	98,6	-	0,4	0,7	0,3	77,2	14,3
60	40	900	235	25,5	65,6	1120	800	98,4	1,0	0,5	0,3	0,1	63,9	13,5
60	40	820	260	25,6	65,8	1130	920	97,6	0,6	0,3	0,5	1,0	70,7	20,3
50	50	920	210	28,6	64,6	1130	800	97,4	1,7	0,5	0,2	0,2	63,5	22,6
50	50	820	245	27,0	64,1	1100	900	94,9	-	0,5	0,5	4,1	51,2	37,0
40	60	1050	212	28,3	55,0	1100	1000	90,6	0,6	1,3	1,5	5,9	8,5	68,8
40	60	780	255	25,9	54,9	1100	850	90,0	0,2	1,6	1,1	7,1	11,3	74,9



Şekil 2' Zonguldak ve SomaE kömür karışımlarının basınçlı şarj yöntemine göre elde edilen koklarının tambur test sonuçları

Çizelge 5 Zonguldak ve Soma<sub>E</sub> kömür karışımlarının ön ısıtma yöntemine göre elde edilen koklarının kısa analiz sonuçları

Kömür Oranları		Kok Kısa Analizi (Orjinal Baz)						Kok Kısa Analizi (Kuru Baz)				
Zong. (%)	Soma <sub>E</sub> (%)	Nem Oranı (%)	Kül Oranı (%)	Kükürt Oranı (%)	Uçucu Madde Oranı (%)	Sabit C Oranı (%)	Yüksek Kalorisi (kcal/kg)	Kül Oranı (%)	Kükürt Oranı (%)	Uçucu Madde Oranı (%)	Sabit C Oranı (%)	Yüksek Kalorisi (kcal/kg)
100	-	1,15	12,47	0,38	1,90	84,48	6934	12,62	0,38	1,92	85,46	7015
90	10	0,71	14,10	0,39	3,53	81,66	6859	14,20	0,39	3,56	82,24	6908
80	20	1,02	15,17	0,42	2,12	81,69	6730	15,33	0,42	2,14	82,53	6799
70	30	1,57	15,67	0,43	2,93	79,83	6683	15,92	0,44	2,98	81,10	6790
60	40	1,95	16,54	0,45	3,24	78,27	6546	16,87	0,46	3,30	79,87	6676
50	50	2,74	16,27	0,48	3,82	77,17	6544	16,73	0,49	3,93	79,34	6728
40	60	3,04	16,62	0,48	3,47	76,87	6323	17,14	0,50	3,58	79,28	6521

Çizelge 6. Zonguldak ve Soma<sub>E</sub> kömür karışımlarının basınçlı şaj yöntemine göre elde edilen koklarının kısa analiz sonuçları

Kömür Oranları		Kok Kısa Analizi (Orjinal Baz)						Kok Kısa Analizi (Kuru Baz)				
Zong (%)	Soma <sub>E</sub> (%)	Nem Oranı (%)	Kül Oranı (%)	Kükürt Oranı (%)	Uçucu Madde Oranı (%)	Sabit C Oranı (%)	Yüksek Kalorisi (kcal/kg)	Kül Oranı (%)	Kükürt Oranı (%)	Uçucu Madde Oranı (%)	Sabit C Oranı (%)	Yüksek Kalorisi (kcal/kg)
100	-	0,22	14,16	0,42	2,57	83,05	6893	14,19	0,42	2,58	83,23	6908
90	10	0,83	14,99	0,44	1,59	82,59	6686	15,12	0,44	1,60	83,28	6742
80	20	1,10	15,61	0,44	1,33	81,96	6676	15,78	0,44	1,35	82,87	6750
70	30	2,33	16,23	0,46	2,37	79,07	6540	16,61	0,47	2,43	80,96	6696
60	40	2,79	18,52	0,44	4,96	73,73	6235	19,05	0,45	5,10	75,85	6414
50	50	2,07	18,81	0,50	5,35	73,77	6319	19,21	0,51	5,46	75,33	6453
40	60	3,20	17,61	0,49	6,18	73,01	6253	18,19	0,51	6,39	75,42	6460



## 5. Koklaştırma Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

### 4.1. Ön Isıtma Yöntemine Göre Kazanılan Kokların Test Sonuçları

Deneylerin koklaşma parametreleri ve kok elek analiz ve sağlamlık test sonuçları Çizelge 3 ve 5'te birarada verilmiş ve nuo ve mio sağlamlık değerleri Şekil 1 de grafiğe geçirilmiştir. Kanşımın mikum sağlamlık değerleri saf Zonguldak kömürü için %57 olurken, %20 Soma-Eynez kömürü karıştırılmış, karışım kokunda %75 değerine yükseldikten sonra, koklaşmayan kömür oranı %30'a çıkarıldığında tekrar düşmeye başlayarak %60 oranına kadar azalmıştır. Aynı kanşım koklarında mio aşınma sağlamlık değerleri Zonguldak kokunda %3,2 gibi düşük ortalama değeri verirken %30'a kadar Soma kömürü karıştırıldığında %15 gibi kabul edilebilir bir tozlaşma olmaktadır. Karışım oranları yükseltildiğinde aşınma indeksi hızla artmıştır.

Elde edilen deney karışım kok analizi ve sağlamlık değerlerinden, %40 oranına kadar Soma-Eynez kömürü içeren kanşımın kokunun yüksek fırında kullanılması mümkün görülmektedir.

### 4.2. Basınçlı Şarj Yöntemine Göre Kazanılan Kokların Test Sonuçları

Bu yöntemin uygulanması suretiyle elde edilen kokların elek analizi ve tambur sağlamlık test sonuçlarıyla kok analiz değerleri Çizelge 4, 6 ve Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2'den değerlendirilen m<sub>80</sub> kırılma sağlamlık değerleri, yan yana koklaşmayan Soma-Eynez kömürü içeren kanşım koklarında dahi %60 değerinin altına düşmemektedir. Aşınma sağlamlık değerini veren mio indeksleri Zonguldak kömürü kokunda %10'un altında kalırken %40 Soma-Eynez kömürü içeren kanşımında dahi %40 değerini fazla aşmamıştır.

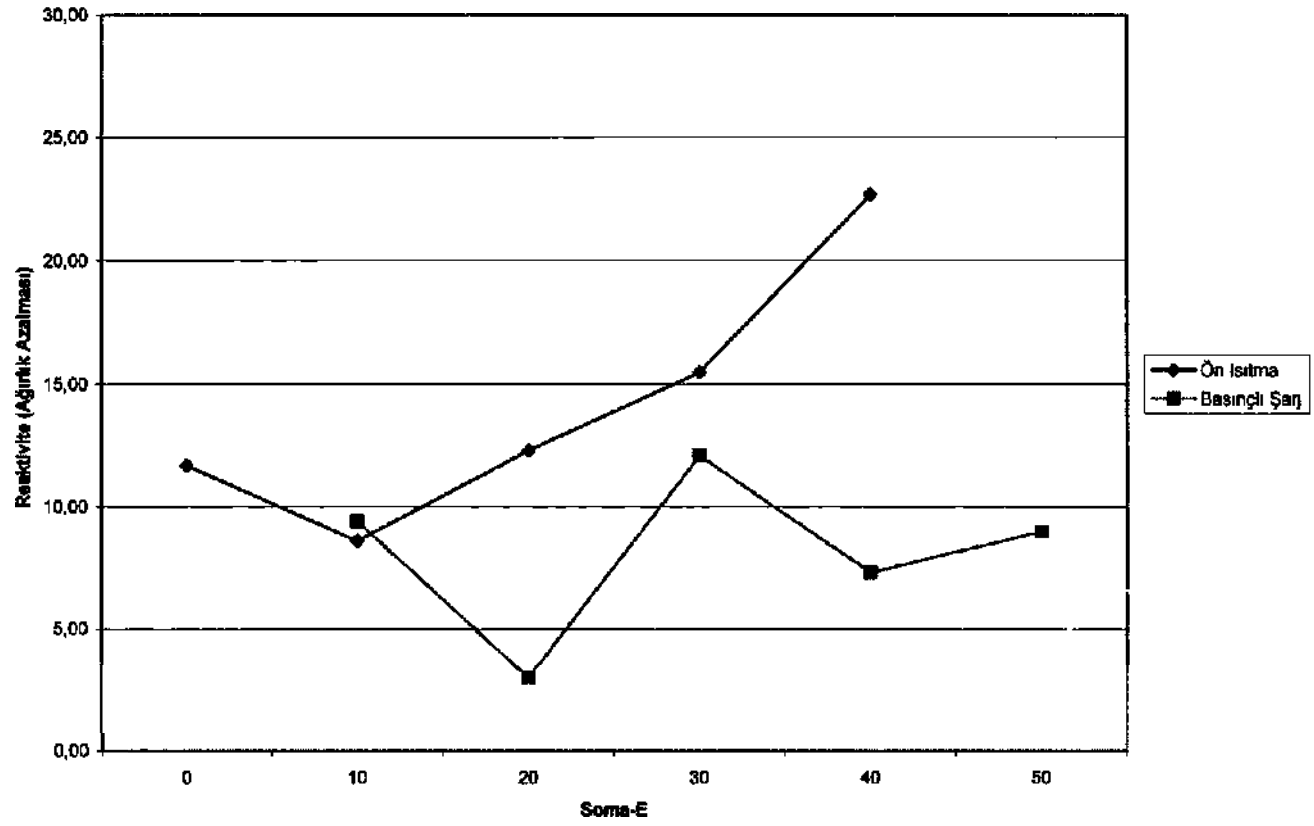
Bu kanşımın koklarının test sonuçları incelendiğinde, Basınçlı Şarj yönteminin uygulanması suretiyle karışımında %40-50 oranında Soma-Eynez kömürü içeren kanşımından bile yüksek fırın koku üretiminin mümkün olacağı görülmüştür.

## 5. SONUÇLAR

Uyguladığımız her iki yöntemle göre Zonguldak ve Soma-Eynez kömür kanşımından üretilen metalurjik kokların uluslararası standartlara göre yapılan test ve analiz sonuçları incelendiğinde, Zonguldak kömürüne %40 oranına kadar Soma-Eynez kömürü karıştırılması ile oluşturulan kanşımın sağlamlık, reaktivite ( Çizelge 7 ve Şekil 3 ) ve analiz değerleri, metalurjik kok olarak yüksek fırında demir cevherlerinin indirgenmesinde kullanılmasında bir mahsur görülmemektedir.

£ Çizelge 7. Zonguldak ve Soma-Eynez kömür karışımlarından ön ısıtma ve basınçlı şarj yöntemlerine göre kazanılan metalurjik kokların CO^ e karşı reaktifite test sonuçları.

ön Isıtma Yöntemi	Zonguldak (%)	Soma-Eynez	Reaktifite (%)	Basınçlı Şarj Yöntemi	Zonguldak	Soma-Eynez (%)	Reaktifite
	100	-	117		90	10	94
"	90	10	86		80	20	30
»	80	20	123		70	30	121
•	70	30	155		60	40	73
«	60	40	227		50	50	90



Şekil 3. Zonguldak ve Soma-Eynez kömür karışımlarının ön ısıtma ve basınçlı şarj yöntemleri uygulanarak elde edilen metalurjik kokların CO<sub>2</sub>' e karşı reaktivite değerleri.

## KAYNAKLAR

- Eliot M. A.** (1981) *Chemistry of Coal Utilization* John Wiley and Sons.
- Jackman H. W., Helfinstine R. J.** (1970) Heat Drying Coals at Moderate Temperatures Before Coking. *Illinois State Geological Survey*, Circular 449
- Jackman H. W., Helfinstine R. J.** (1970) Preheating Coal Blends As a Means of Increasing Coke Strength. *Illinois State Geological Survey*, Circular 453
- Metalurgical Coals and Coke** (1978) *World Outlook and Alternatives* .Vol. 1, SRI International California USA, pp 1-177.
- Grosspietsch K. H., Lungen H. B.** (2000) Coke Quality Requirement by European Blast Furnace Operators, *Stahl und Eisen* 120, Nr. 9,15 Sept., pp. 35^2.
- Lungen H. B.** (2000) Stand der Koks- und Eisenherstellung, *Stahl und Eisen* 120, No. 9, 15 Sept, pp 45-53.
- Özden Ü., Gencer Z.** (1984) A Pilot Scale Investigation of Possibility of Using Non-Coking Armutçuk and Amasra Coals in Metalurgical Coke Production, *Bulletin of MTA Institute of Turkey*, No: 99/ 100 Ankara.
- Özden Ü.** (1986) Zonguldak ve Soma-Merkez Kömürlerinin Basit Harmanlama ve Biriket Şarj Yöntemlerine Göre Hazırlanmış Karışımlarının Metalurjik Kok Üretiminde Kullanımı, MTA Raporu.
- Özden Ü.** (1994) Zonguldak ve Soma-Merkez Kömürlerinin Bağlayıcı Zift ile Karışımlarının Form-Kok Yöntemine Göre Koklaşım Süresiyle Metalurjik Kok Üretiminde Kullanımı, MTA Raporu.
- Özden Ü.** (1999) Form-Kok Yöntemiyle Metalurjik Kok Üretiminde Koklaşma Süresi ve Sıcaklığı Parametrelerinin Araştırılması, MTA Raporu.
- Türkiye 1. Enerji Şurası** (1998) (Alt Komisyon Raporu Cilt-1 ) E T K Bakanlığı.
- Öner F. Ş., Önal E.** (1998) Kok Fabrikalarında Kok Üretimi ve Kömür Tüketiminin Verim Hesaplamalarına Dayanarak Hesaplanması, *Türkiye II. Kömür Kongresi Kitabı*, s. 229-232.
- Öner F. Ş., Mahmut K.** (1998) Metalurjik Kok Üretiminde Koklaşabilir Kömürlerin Önemi, *Türkiye 11. Kömür Kongresi Kitabı*, s. 233-238.
- Öner F. Ş.** (2000) Ereğli'de Yerli Kömür Kullanılarak Üretilen Kokun Özellikleri. *Türkiye 12. Kömür Kongresi Kitabı*, s. 261-266.

## **SARACAOVA (NAZİLLİ- AYDIN) LİNYİT KÖMÜR TOZLARININ BRİKETLENMESİ**

### **BRIQUETTING OF SARACAOVA (NAZİLLİ-AYDIN) COAL FINES**

**Vedat DENİZ ve Tuğba ÖZSOY, Süleyman Demirel Üniversitesi, Maden Müh. Böl.,  
İsparta,**

#### **ÖZET**

Son yıllarda, hava kirliliğine çözüm bulmak için yoğun bir şekilde ithal kömür kullanımı teşvik edilmektedir. Bunun gerekçesi de, linyit kömürlerimizin genelde düşük kaliteli ve yüksek kükürtlü olmaları gösterilmektedir. Çok nadir bulunan yüksek kalorili ve düşük kükürtlü kömürlerimizden olan Saracova (Nazilli-Aydın) yöresi kömürleri oluşum şartları nedeniyle çok çabuk parçalanmakta ve tozlaşmaktadır. Bu olumsuz durumun giderilmesi için toz boyutlu Saracova kömürlerinin biriketlenme şartları araştırılarak sektörde pay bulabilmesi bu çalışmada amaç edinilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, Saracova-Nazilli yöresi kömürlerimizin yakıt olarak değerlendirilebileceği ortaya çıkmıştır.

#### **ABSTRACT**

Recently, usage of the imported coals are amply encouraged to find a remedy for the air pollution. The reason of these are firstly, high sulphur contents and secondly, low calorific value of Turkish lignites. One of the rare examples is Saracova ( Nazilli-Aydm) lignites which has high calorific value and low sulphur content, are fast broken and powdered due to its coal formation conditions. In this paper, to remove this negative properties and in order to find a share for Saracova lignites in the market, possibilities of briquetting of Saracova lignites were studied. The result of tests have shown that Saracova lignites can be evaluated by briquetting.

## 1. GİRİŞ

Linyitlerimizin kırılğan karakterde olması, üretim, taşıma ve depolama esnasında % 30-%40 oranında bazı durumlarda %60 kadar tozlaşmaktadır. Linyitlerimizin hem çevreye daha az zarar verecek şekilde hem de tüketicinin yakma sistemine uygun bir yakıt halinde üretilmesi için briketleme yöntemi önemli bir seçenek olarak karşımıza çıkmaktadır (Beker v.d., 1998).

Kömürün briketlenmesinde; petrografik özellikleri ve yapısı, içerdiği bitüm, nem ve mineral madde miktarları ile tane boyut dağılımı önemli rol oynamaktadır. Ayrıca briketleme işleminde uygulanan presleme basıncı ve sıcaklığı, bunların süreleri ile katkı maddelerin miktarı ve özellikleri briket oluşumunu etkileyen faktörlerin arasında gelirler (Kemal, 1990; Beker v.d., 1998).

Briketlerde aranan özelliklerin başında Mekanik sağlamlık ve Suya karşı dayanım gelir. Briketlerin mekanik sağlamlıkların ölçmek amacı ile değişik testler uygulanmaktadır. Bunlar arasında, Shatter testi(düşme sağlamlığı), Tek eksenli basınç testi (kırılma sağlamlığı) ve Tambur testi (aşınma sağlamlığı) bulunmaktadır. Briketlerin Suya dayanımları ise su dolu kap içerisinde dağılıma ve bünyelerine su alma özellikleri incelenerek test edilir. Eğer, briketlerin suya karşı dayanımları az ise torbalanarak pazarlanmaları gerekir (Ateşok, 1986; Kemal, 1990; Beker v.d., 1998).

Birinci sınıf ve ikinci sınıf briketlerden aranan özelliklerde, sırasıyla Tek eksenli basınç dayanımlarının 130 kg/cm<sup>2</sup>'den ve 100 kg/cm<sup>2</sup>'den az olmamaları, Shatter İndeks değerlerinin %90'dan ve %80'den küçük olmamaları ve tambur testinde ise %20'den fazla ufalanmamaları istenir. Briketlerin suya karşı dayanımları için tam olarak bir standart olmamakla birlikte 1 saat süre içerisinde briket hacminin % 70'ini koruması yeterli kabul edilmiş veya torba içerisine konması istenmiştir (TSE 12055,1996).

Türk linyitleri kullanılarak yapılan briketleme çalışmalarına göz atacak olursak;

Muğla civarı ve Çanakkale-Çan linyitleri ile katkı maddeli olarak yapılan briketlemede sağlam briketler elde edilememiştir (Beker v.d., 1998).

Çankırı-Ortaç, Ankara -Beypazarı, Sivas-Kangal, Saray-Vize, Afşın-Elbistan ve Bursa-Orhaneli linyitlerinden, katkı maddesiz sağlam briketler elde edilememiştir (Beker v.d., 1998).

Manisa-Soma yöresi linyitlerinden katkı maddeli olarak sülfid likörü kullanılarak üretilen briketlerin ekstra olarak 320 °C'de ısıtılma tabii tutulması ile iyi kalitede briket elde edilmiştir (Sağlam v.d., 1984).

Çorum Yöresi kömürleri üzerinde zenginleştirme sonrası Briketleme testlerinde % 6 Kireç ve % 16 Melas kullanılarak yeterli sağlamlıkta briketler elde edilmiş, fakat kömürün kireç kullanımı nedeniyle kül oranı artmış ve suya karşı dayanımsız oldukları tespit edilmiştir (Acarkan v.d., 1994).

Tubilek linyit tozlarından Amonyum nitrohumat bağlayıcı kullanılarak üretilen briketlere ısıl işlem uygulanarak suya dayanıklı briketler üretilebileceği belirlenmiştir (Yıldırım & zbayoğlu, 1998).

Konya-Ermenek yöresi kömürleri üzerinde 1998 yılında yapılan bir çalışmada ise sülfit likörü, katran ve melas bağlayıcıları kullanılarak testler yapılmış ve -2 mm'in altındaki örnekler ile Arşimed vidası tekniği kullanılarak başarılı sonuçların alınabileceği belirtilmiştir (Buzkan v.d., 1998).

Kale(Denizli) linyitleri ile ithal kömür tozlarının karışımından, melas kullanarak suya dayanıklı olmayan fakat mekanik sağlamlığa sahip briketler üretilebileceği belirtilmiştir ( Deniz & Kurt, 2001).

Düşük kükürtlü ve kaliteli toz kmrlerimizi briketleme ile değerlendirerek ülke ekonomisine büyük katkı sağlayacağı düşünülerek, Saracaova (Nazilli-Aydın) yöresi kömürlerin değerlendirme olanağının araştırılması bu çalışmanın amacını teşkil etmektedir.

## 2. MALZEME VE YÖNTEM

Deneyler için, Aydın ilinin Nazilli ilçesine bağlı Saracaova yöresinde bulunan kömür ocaklarından numuneler alınmıştır. Alman kömür örneğinin kimyasal analizleri izelge 1'de ve elek analizi ise izelge 2'de verilmiştir.

Çizelge 1. Deneylerde kullanılan kömürün kimyasal analizleri

Özellik	Orijinal	Kuru
Toplam Nem(%)	16.84	
Kül(%)	15.28	18.37
Sabit Karbon(%)	38.12	45.84
Ucucu Madde(%)	29.76	35.79
Yanar Kükürt(%)	0.59	0.71
Toplam Kükürt(%)	0.98	1.17
A.LD.(kcal/kg)	4200	5140
U.I.D.(kcal/kg)	4590	5610

Çizelge 2. Deneylerde kullanılan kömürün elek analizi

Boyut aralığı mm	Miktar %	SE.A. %	SE.. %
-2.8+1.7	24.01	<b>100.00</b>	24.01
-1.7+0.85	24.39	75.99	48.40
-0.85+0.425	20.76	51.60	69.16
-0.425+0.300	6.20	30.84	75.36
-0.300+0.150	13.46	24.64	88.82
-0.150	11.18	11.18	<b>100.00</b>
Toplam	100.00		

Deneyleerde kullanılan kömür örnekleri birer kilogram olacak şekilde hazırlanmış ve kullanılmıştır.

Briktleme testlerine malzemenin hazırlanmasında, öncelikle bağlayıcı ile % karışım oranı ayarlanmış ve mekanik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra etüv içerisinde belirli bir süre sıcaklıkta ısıtılmıştır. Daha sonra, Pres basıncı sabit olarak ayarlanabilen Brikt presinde briktler oluşturulmuştur.

Her bir test grubunda 50-70 adet brikt üretilmiş ve üretilen briktler üç gün bekletildikten sonra Shatter indeks ( 4 atış yapılmış ve +1.5 cm'in üzerinde kalan kısım baz alınmıştır) ve basınç dayanımını testlerine tabii tutulmuştur. Bağlayıcı olarak melas kullanıldığından su emme testi yapılmamıştır.

Briktleme testlerinde başta Melas oranı olmak üzere, sırasıyla pres süresi, pres basıncı, kurutma sıcaklığı, kurutma süresi ve parça boyutunun brikt sağlamlığına olan etkisi incelenmiştir.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Başlangıç briktleme şartları; parça boyutu -2.8 mm, pres süresi 3 sn, pres basıncı 1172 kg/cm<sup>2</sup> (117.2 MPa), kurutma sıcaklığı 100 °C, kurutma süresi 45 dk olarak belirlenmiştir.

#### 3.1 Bağlayıcı Miktarı Üzerine Yapılan Testler

Bu test işleminde, çevre dostu ve ucuz oluşu nedeniyle bağlayıcı madde olarak Melas kullanılmıştır. Bağlayıcı miktarının etkisi % 5, %10, %15 ve %20 melas oranları için test edilmiştir. Test sonuçları Şekil 1'de görüldüğü üzere melas oranı artıkça Shatter indeks(SI) değerleri artarken, basınç dayanımına(BD) olumsuz etkisi görülmüştür. Bunun nedeni melas'ın (deneyleerde kullanılan melas, %13 nem içermektedir) fazla olması briktlerin nem içeriğini artırmış ve basınç altında briktler dayanım göstermemiştir. Bu nedenle, melas oranının % 10 olarak seçilmesi gerektiği belirlenmiştir.

#### 3.2 Pres Süresinin Etkisi Üzerine Yapılan Testler

Briktlemede pres süresinin brikt sağlamlığına etkisi vardır. Briktlerin tekrar genleşmeyecek şekilde sağlam bir hale gelebilmesi için preslemede belirli bir süre ihtiyaç vardır. Fakat, sürenin fazla tutulması sonucu çatlaklar da oluşabilmektedir (Kemal, 1990; Beker v.d., 1998). Pres süresinin etkisini incelemek için 1 sn, 2 sn, 3 sn, 4 sn ve 5 sn sürelerde sabit basınçta briktler üretilmiş ve Shatter indeksi ve Basınç dayanımları ölçülmüştür. Şekil 2'de görüleceği üzere Pres süresi artıkça hem Shatter indeksi hem de Basınç dayanımları Önce artmış sonra düşmüştür. Test sonuçlarından en uygun süre olarak 3 sn seçilmiştir.



### 3.3 Pres Basıncının Etkisi Üzerine Yapılan Testler

Pres basıncı, kullanılan kömürün özellikleri ile uygulanan briketleme yöntemine bağlıdır. Basınç, kömür taneleri arasındaki mesafeyi azaltarak birbirine yakınlaşmasını sağlamakta ve tane yüzeylerinin temasını artırmaktadır. Tanelerin kırılıp yerlerinin değişmesi sonucunda boşluklar dolmaktadır. Ancak, taneler birbirleriyle daha sıkı temas ettirilirken optimum değer üzerine çıkılması durumunda, plastik deformasyonun geri dönüşlü olması ve briketlerin birden genişmesi, çatlaklar oluşturarak sağlamlığını azaltmaktadır (Beker v.d., 1998).

Pres basıncı üzerinde yapılan testlerde 293 kg/cm<sup>2</sup> (29.3 MPa), 586 kg/cm<sup>2</sup> (58.6 MPa), 879 kg/cm<sup>2</sup> (87.9 MPa), 1172 kg/cm<sup>2</sup> (117.2 MPa) ve 1465 kg/cm<sup>2</sup> (146.5 MPa), basınçlarda test edilmiş ve sonuçlar Şekil 3'de gösterilmiştir. Test sonuçlarından görüldüğü üzere pres basıncı Shatter indeksi ve Basınç dayanımına fazla etkisi olmamıştır. Fakat basınç dayanımı 1172 kg/cm<sup>2</sup> (117.2 MPa), üzerinden sonra kömürde çatlaklar oluşmuş ve basınç dayanımı düşmüştür. Ekonomik nedenler de göz önüne alınarak, en uygun pres basıncı 879 kg/cm<sup>2</sup> (87.9 MPa), olarak tespit edilmiştir.

### 3.4 Kurutma Sıcaklığının Etkisi Üzerine Yapılan Testler

Katkı maddeli briketleme yönteminde briket sağlamlığını etkileyen en önemli parametrelerden biri, kömürün nem miktarıdır. Nem miktarı, kömür taneleri ile katkı maddesi arasında gerekli olan ıslanmayı ve yapışmayı sağlayacağı için önemlidir. Bu nedenle kurutuculara % 15'den fazla nem içeriği ile giren kömür tanelerinin nem içeriği çıkışta % 2- % 5 arasında olması istenir (Beker v.d., 1998).

Kurutma sıcaklığı *test* işlemleri 500 °C 'ye kadar çıkabilen bir Etüvde gerçekleştirilmiştir. Testlerde, kömür örnekleri sırasıyla; 100 °C, 125 °C, 150 °C, 175 °C ve 200 °C'lik sıcaklıklarda kurutulmuştur.

Şekil 4'de kurutma sıcaklığının Shatter indeksi ve basınç dayanımı üzerine olan etkisi gösterilmiştir. Sıcaklığın artması sonucu, kömür bünyesindeki su ve melasın su içeriği azalmış ve melasın şeker ihtiva eden kısmı bünye suyunun yerine geçmesi nedeniyle basınç dayanımına oldukça fazla etkisi olmuştur. Sıcaklığın fazla artması sonucu kömür taneleri suyunu kaybederken mikro çatlaklar oluşturması üzerine Shatter indeks değerleri düşmüştür. Bu test grubunda, sıcaklığın özellikle basınç dayanımı üzerinde fazla etkisi olması ve endüstriyel uygulama da göz önüne alınarak en uygun kurutma sıcaklığı 125 °C olarak kabul edilmiştir.

### 3.5 Kurutma Süresinin Etkisi Üzerine Yapılan Testler

Kurutma süresi; kömürün nem içeriğini istediğimiz orana getirilmesi için kurutma sıcaklığı gibi önemli parametrelerdendir.

Bu test grubunda; Şekil 5'de gösterildiği üzere kurutma süresinin artmasıyla belirli bir kurutma süresine kadar hem Shatter indeksi hem de Basınç dayanımı değerlerinde bir düşüş söz konusudur. Ancak, 45 dakikalık süreden sonra ani bir düşüş gözlenmektedir.

45 dakikalık kurutma süresi (125 °C'de) kömürün nem içeriğini tamamen kaybettiği ve kömür tanelerinin birbirini tutamama sonucunu doğurmuştur. Bu test sonucunda, ekonomik neden de göz önüne alındığında en uygun kurutma süresinin 15 dakika olduğu tespit edilmiştir.

### 3.6 Parça Boyutunun Etkisi Üzerine Yapılan Testler

Kömürün tanecik boyutu küçüldükçe, moleküller arası enerji şiddeti arttığından, üretilen briketler daha dayanıklı olmaktadır. Kömürün tanecik boyutu büyüdükçe briket sağlamlığı azalmaktadır. Çünkü, taneler İrileştikçe presleme sırasında çatlamakta, hatta kırılmakta ve ortaya çıkan bu yüzeyler arasında bağlayıcı katkı maddesi olmadığından, briketler dayanıksız olmaktadır. Bu nedenle, kırma ve öğütme masraflarını da dikkate alarak parça boyutu olan kömür kullanımı tercih edilmelidir (Beker v.d., 1998).

Parça boyutunun etkisini belirlemek için yapılan testler, Çizelge 3 'de verildiği üzere 2.8 mm, 1.7 mm, 0.85 mm, 0.425 mm, 0.300 mm ve 0.150 mm'nin altına öğütülmüş olan numuneler üzerinde yapılmıştır. Test sonuçları Şekil 6'da gösterilmiştir.

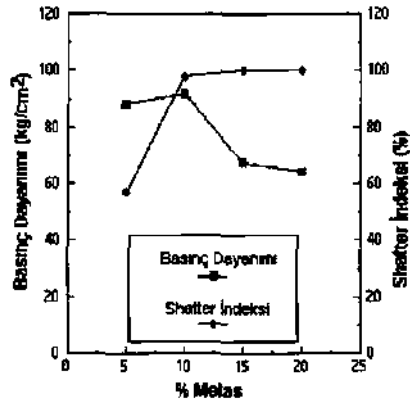
Çizelge 3. Farklı boyutlarda yapılan öğütme elek analiz sonuçları

Boyut Aralığı mm	-2.8 mm %	-1.7 mm %	-0.85 mm %	-0.425 mm %	-0.30 mm %	-0.15 mm %
-2.8+1.7	24.01	—	—	—	—	—
-1.7+0.85	24.39	32.10	—	—	—	—
-0.85+0.425	20.76	27.32	40.24	—	—	—
-0.425+0.300	6.20	8.16	12.02	20.12	—	—
-0.300+0.150	13.46	17.71	26.08	43.64	54.63	—
-0.150	11.18	14.71	21.66	36.24	45.37	100.00
Toplam	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

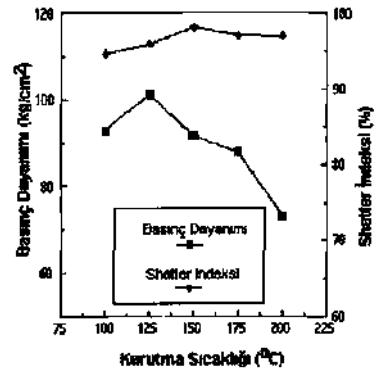
Şekil 6'da da görüldüğü üzere boyut küçüldükçe briketlerin Shatter dayanımlarına fazla bir etkisi olmamıştır. Basınç dayanımına ise -0.425 mm boyutuna kadar olumlu etkisi olurken daha küçük boyutlarda yüzey alanının artması nedeniyle mevcut melas miktarı(%tO) yeterli gelmemiştir. En uygun olan - 0.425 mm'liktest, öğütme İşlemin de fazla enerji harcaması ve -0.85 mm'nin altına öğütülen malzeme boyutu TSE 12055'e göre istenen,-özellği yerine getirdiği için en uygun briketleme boyutu olarak belirlenmiştir.

## 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

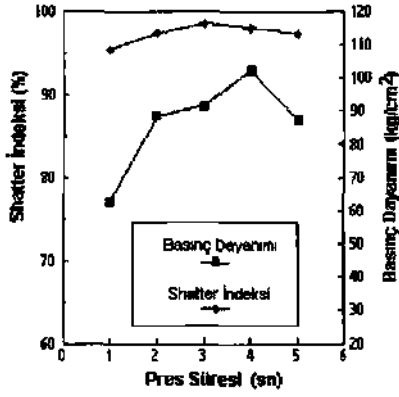
Saracaova-Nazilli yöresi kömürleri, hem kükürt açısından ( orijinal bazda %1 'in altında olması) hem de kalori açısından ( orijinal bazda 400 kcal/kg'dan fazla olması) avantajlara sahip iken jeolojik oluşum nedeniyle (tektonizma vb. etkiler) çok çabuk tozlaşması dezavantajdır. Toz kömürlerin değerlendirilmesinde en uygun yöntem briketlemedir. Briketlerden aranan en önemli özellik ise sağlamlıktır. Briket sağlamlığına; bağlayıcı miktarı, pres basıncı, pres süresi, kurutma sıcaklığı, kurutma süresi ve parça boyutunun etkisi olduğu bilinmektedir.



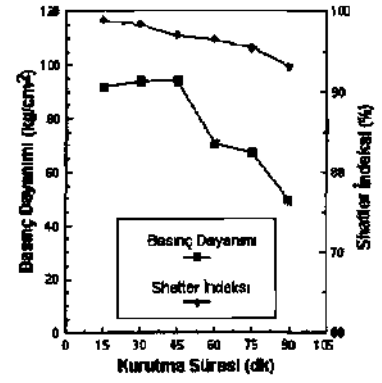
Şekil 1. Melas oranının SI ve BD olan etkisi



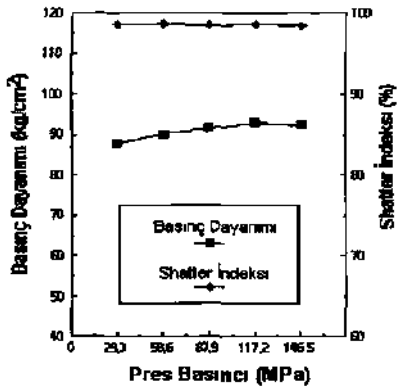
Şekil 4. Kurutma sıcaklığının SI ve BD olan etkisi



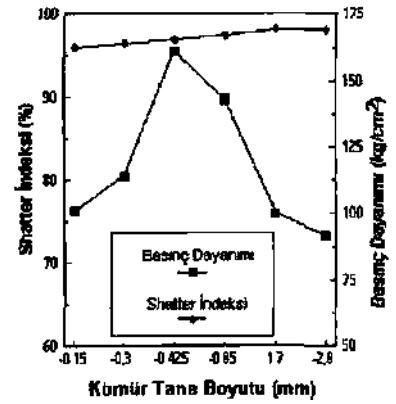
Şekil 2. Presleme süresinin SI ve BD olan etkisi



Şekil 5. Kurutma süresinin SI ve BD olan etkisi



Şekil 3. Pres basıncının SI ve BD olan etkisi



Şekil 6. Parça boyutunun SI ve BD olan etkisi

Bu amaçla yapılan deneyler sonucunda en uygun briketleme şartlarının, melas oram %10, kurutma sıcaklığı 125 °C, kurutma süresi 15 dakika, pres süresi 4 saniye, presleme basıncı 879 kg/cm<sup>2</sup> (87.9 MPa), ve briketleme boyutu ise - 0.850 mm olarak belirlenmiştir.

Bu test sonuçlarından, Saracaova toz kömürlerinin katkı maddeli briketlenme yöntemi ile istenilen sağlamlıkta (Shatter indeksi; %98 ve Basınç dayanımını 145 kg/cm<sup>2</sup>) briketler elde edilebileceği ortaya çıkmıştır.

Briketlerde bağlayıcı olarak Melas kullanılması suya karşı dayanımın düşük olmasına neden olduğundan üretilecek briketlerin torbalanma zorunluluğunu ortaya çıkarmıştır.

Saracaova (Nazilli-Aydın) yöresi linyitlerinin briketleme ile değerlendirilmesi ülke ekonomisine büyük katkı sağlayacaktır.

## KAYNAKLAR

- Acarkan, N., Kural, O., Önal, G., Yıldırım, İ. ve Tuncel, Z.** (1994) Çorum Bölgesi Kömürlerin Zenginleştirilme ve Briketleme Yoluyla Kükürdün Azaltılması. *Türkiye 9 Kömür Kongresi, TMMOB Maden Muh. Odası, Zonguldak*, s. 331-342
- Ateşok, G. (1986) Kömür Hazırlama, *Güney Matbaası, İstanbul*, 191 s.
- Beker, Ü.G., Kural, O., Dağalp, M.** (1998) Kömürün Briketlenmesi, KÖMÜR Özellikleri, Teknolojisi & Çevre İlişkileri *Özgün Matbacılık, İstanbul*, s. 453-475
- Buzkan, İ., Arslausan, E. ve Günay, Y.** (1998) Ermenek Kömürlerinden Türkiye'de yeni bir Teknik ile pilot çapta biriket üretimi. *Türkiye İL Kömür Kongresi, TMMOB Maden Muh Odası, Amasra*, s. 199-208 .
- Deniz, V. ve Kurt, M.** (2001) Kale(Denizli) Linyitleri İle İthal Kömür Tozlarının Briketlenme Olasılığının Araştırılması. *Türkiye 17. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Sergisi, TMMOB Maden Muh. Odası, Ankara*, s. 133-138.
- Kemal, M.** (1990) Aglomerasyon. *DEÜ. Müh.-Mim Fak. Yayın, MM/MAD-90 EY401*, izmir, 133 s.
- Sağlam, M., Yüksel, M., Tutaş, M., Karaduman, M.** (1984) Soma Linyit Kömürü Tozlarından Hava ve Suya Dayanıklı Briket üretimi. *Türkiye 4. Kömür Kongresi, TMMOB Maden Muh. Odası, Zonguldak*, s. 237-249.
- TSE 12055** (1996) Ev ve Benzeri Yerleri Isıtmada Kullanılan Kömür Briketi.
- Yıldırım, M. ve Özbayoğlu, G.** (1998) Bağlayıcı Olarak Amonyum Nitrohumat İçeren Linyit Briketlerine Isıl İşlemin Etkisi. *Türkiye 11. Kömür Kongresi, TMMOB Maden Muh. Odası, Amasra*, s. 209-214 .

## **KÖMÜRDEN ELDE EDİLEN ADSORBENT İLE BOYARMADDE UZAKLAŞTIRILMASI**

### **REMOVAL OF DYESTUFF BY THE ADSORBENT PRODUCED FROM COAL**

**Mehmet MAHRAMANLIOĞLU ve Betül ARKAN**, *istanbul üniversitesi,  
Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Avcılar 34850 istanbul*

#### **ÖZET**

Bu çalışmada linyit kömürü kullanılarak elde edilen adsorbent ile bir boya olan Acid Orange adsorpsiyonu incelenmiştir. Deneyler zamanın, başlangıç konsantrasyonunun, adsorbent konsantrasyonunun, pH'nın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak gerçekleştirildi. Dengeye gelme süreleri çeşitli konsantrasyonlar için incelendi ve kinetik model geliştirildi. Denge değerleri Langmuir ve Freundlich İzotermine uygulanmış ve bu izotermelerin katsayıları bulunmuştur. Uzaklaştırma yüzdesi pH arttıkça azaldı.  $AG^0$  değerleri Acid Orange adsorpsiyonunun kendiliğinden olduğunu gösterdi.

#### **ABSTRACT**

**In** this study, the adsorption of Acid Orange was studied by the adsorbent produced from lignite. Experiments were performed as a function of time, initial concentration, adsorbent concentration, pH and temperature. Equilibrium time was studied at different concentrations and kinetic model was developed. Equilibrium values fitted to the Langmuir and Freundlich isotherms and the constants of these isotherms were calculated. Removal percent decreased with the use of pH. The values of  $AG^0$  indicated that the adsorption of Acid Orange is spontaneous.

## **I.GİRİŞ**

Günümüzde tekstil endüstrisinde boyanacak maddelerin özelliklerine göre çeşitli boyar maddeler üretilmektedir. Bu yüzden, boya içeren atık suların bileşenleri üretilen tekstil ürüne göre değişmektedir.

Modern tekstil boyalarının yapılarını ve renklerini korumaları için yüksek derecede kimyasal ve fotolitik kararlılığa sahip olması beklenmektedir (Easton, 1995). Bu yüzden boyalar güneş, deterjan, sabun ve, sulara karşı dayanıklı olacak şekilde üretilmektedirler. Boyaların bu özellikleri atık suların temizlenmesi yöntemlerini de etkilemektedir. Boya içeren atık suların arıtılması için biyolojik, fiziksel ve kimyasal esaslı birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlere dayanan prosesler arasında, adsorpsiyon proseslerinin diğerlerine göre bazı avantajları vardır (Mc Kay 1999). Bu avantajları 1) daha az kullanım alanı, 2) konsantrasyon değişikliklerine göre daha az etkilenme, 3) zehirleyici kimyasallardan etkilenmeme, 4) tasarım ve operasyonlarda geniş esneklik, 5) adsorpsiyon proseslerinde organik maddelerin uzaklaştırılma verimlerinin yüksek olması olarak sıralayabiliriz.

Aktif karbon atık su arıtım proseslerinde en çok ve en etkin kullanılan adsorbenttir. Aktif karbonun pahalı olması ve rejenerasyon masrafları nedeniyle linyit (Allen,1989), uçucu kül (Gupta, 1988;Gupta,1990), bentonit (Mahramanhoğlu, 1997), biogaz proses atığı (Namasiyavam,1995, Navasiyavam, 1992 ajNamasiyavam, 1992b), zirai atıklar (Nawar,1989), vollastonit (Singh, 1984) aktifleştirilmiş cüruf (Gupta,1997), şist (AlQodah,2000) gibi daha ucuz adsorbentler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Ama doğal olarak kullanılan veya düşük maliyetlerle geliştirilen bu maddelerin uzaklaştırma verimleri, bazı boyaların uzaklaştırılmasında düşük olmaktadır(Walker, 1995). Acid Orange bu maddelerden biridir. Bu nedenle bu tip maddelerin uzaklaştrılmasmda aktif karbon kullanılması gerekmektedir.

Araştırma grubumuz organik ve inorganik kirleticilerin adsorpsiyonu üzerine çalışmalar yapmakta ve bu amaçla ülkemizde kolaylıkla temin edilebilen ve ucuz olan başlangıç maddelerini kullanarak çeşitli adsorbentler elde etmektedir (Mahramanhoğlu, 1997;Mahramanhoğm, 1998; Mahramanhoğlu, 2000a; Mahramanhoğlu 2000b;Mahramanlıoğlu 2000c). Bu çalışmanın amacı kömürü bir başlangıç maddesi olarak kullanarak uygun proseslerle adsorbent elde etmek ve elde edilen adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini Acid Orange karşısında test etmektedir.

## **2.MATERYAL VE METOD**

Bilindiği gibi iki türlü aktivasyon prosesi vardır. 1-Fiziksel aktivasyon, 2-Kimyasal aktivasyon. (Teng 1998). Çalışmamızda fiziksel aktivasyon metodu kullanılmıştır.

### **2.1. Adsorbent Hazırlama:**

Kırılan ve öğütülen kömür numuneleri elekten geçirilerek 0.1 mm elek altında kalan kısmı deneylerde kullanılmak üzere 105° C de etüvde kurutuldu. Daha sonra 20 g kuru kömür fırın içine yerleştirildi. 30 dakika fırından oda sıcaklığında N2 akımı geçirildi. Daha sonra 15 °C/dakika hızında 600° C ye kadar firm azot ortamında ısıtıldı. Bu

sıcaklıkta numune 1 saat tutulduktan sonra fırın oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Elde edilen madde yine aynı fırında CO<sub>2</sub> akımı altında 900° C ye kadar ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 1 saat boyunca tutuldu. Daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutulan madde saf su ile yıkanarak 8 saat boyunca etüvde 105° C de kurutuldu ve bir desikatöre alındı, oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Soğutulan numune eleklerden geçirilerek 0.1 mm elek altı olan kısmı hava geçirmez kaplara konuldu ve gereğinde kullanmak üzere saklandı. Adsorbentin yüzey alanı ölçülmeden ve adsorpsiyon denemeleri yapılmadan önce, 325° C ve vakum altında gaz giderme işleminden geçirilmiştir. Adsorbentin yüzey alanı 879 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.

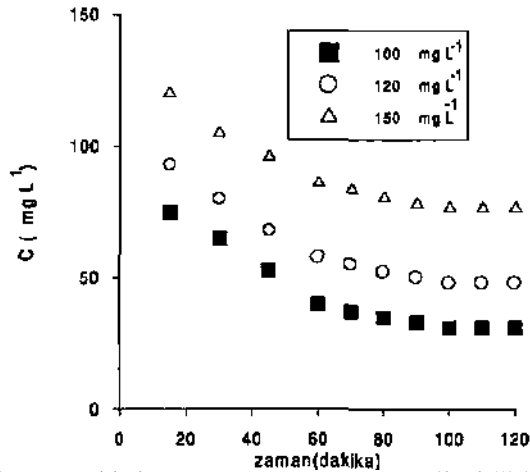
## 2.2. Adsorpsiyon Çalışmaları:

Çözeltilerin hazırlanmasında iki defa destillenmiş saf su kullanılmıştır. pH ayarları için HCl ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Belirli hacimlerde ve konsantrasyonlarda hazırlanan çözeltiler 0.1 g adsorbentle beraber cam şişelere yerleştirilmiş dengeye gelene kadar termostattı bir çalkalayıcıda sabit sıcaklıkta (20,20,40,ve 50° C ) çalkalanmıştır. Dengeye gelme süresini tespit etmek için belirli zaman aralıklarında şişelerden pipetle numune alınmış santrüflü işlemi ile berrak faz ayrıldıktan sonra , berrak fazın konsantrasyonu spektrofotometrede ölçülmüştür. Kullanılan cam malzemeden gelecek hatalardan kaçınmak için çözeltiler ayrıca deneylere paralel olarak adsorbent kullanmadan aynı cam şişelerde çalkalanmış ve cam şişelerin maddeyi ihmal edilecek ölçüde uzaklaştırdığı görülmüştür. Termodinamik çalışmaların dışında bütün deneyler 20° C de yapılmıştır.

## 3. SONUÇ VE TARTIŞMA

### 3.1 Acid Orange Adsorpsiyonuna Zaman Etkisi

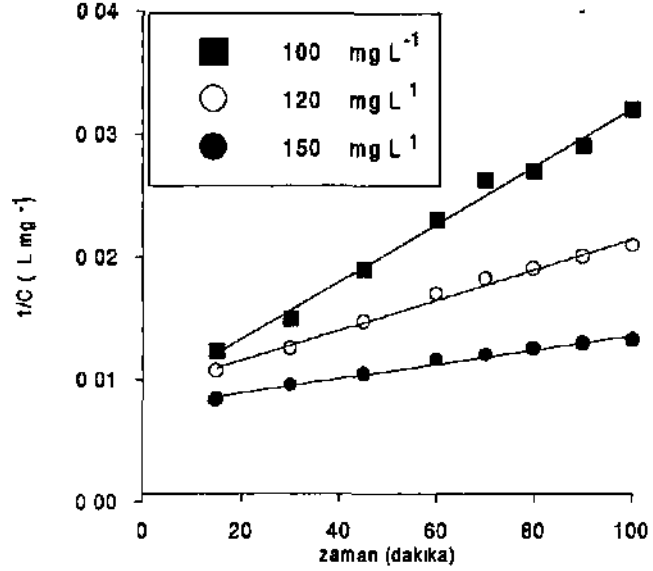
Şekil 1 boyarmadde konsantrasyonunun değişik başlangıç konsantrasyonları için zamanla değişimini göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi çalışılan her konsantrasyon için dengeye gelme süresi 100 dakikadır ve konsantrasyonun azalma hızı zaman ile azalmaktadır. Başlangıç konsantrasyonu dengeye gelme süresine etki etmemektedir.



Şekil 1 Boyarmadde konsantrasyonunun zaman ile değişimi.

### 3.2 Acid Orange Uzaklaştırılması için Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği değerleri antım sistemlerinin tasarımında önemli bir rol oynamaktadır. Bu yüzden konsantrasyonun zamanla değişimi verileri çeşitli kinetik modellere uygulanmış ve ikinci mertebeden tersinmez reaksiyon kinetiği eşitliğine uyduğu görülmüştür.



Şekil 2. Boyarmadde için adsorpsiyon kinetiği grafiği.

Bilindiği gibi ikinci mertebe reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir.

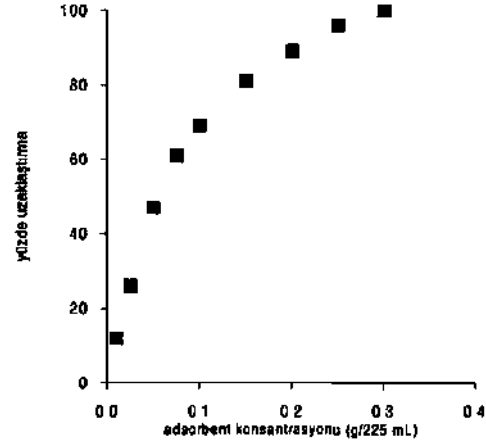
$$1/C = 1/C_0 + k.t \quad [1]$$

Burada C herhangi bir andaki boyarmadde konsantrasyonunu,  $C_0$  boyarmaddenin başlangıç konsantrasyonunu, t zamanı, k ise hız sabitini göstermektedir. 1/C ile t arasında çizilen grafiğin eğiminden hız sabitleri 100, 120 ve 150 mgL<sup>-1</sup> başlangıç konsantrasyonları için 0.0023, 0.0012 ve 0.00058 L.mg.<sup>-1</sup> dakika<sup>-1</sup> bulunmuştur (Şekil 2).

### 3.3. Acid Orange Adsorpsiyonuna Adsorbent Konsantrasyonu Etkisi

Şekil 3' de 100 mg.L<sup>-1</sup> başlangıç konsantrasyonu için adsorpsiyonun adsorbent konsantrasyonu ile değişimi görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi, adsorpsiyon, adsorbent konsantrasyonu ile artmakta ve 0.3g/ 225 mL konsantrasyonu için % 100 değerine ulaşmaktadır. Bu durum adsorbent konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyon için gereken spesifik yüzeyin artması ile açıklanabilir.

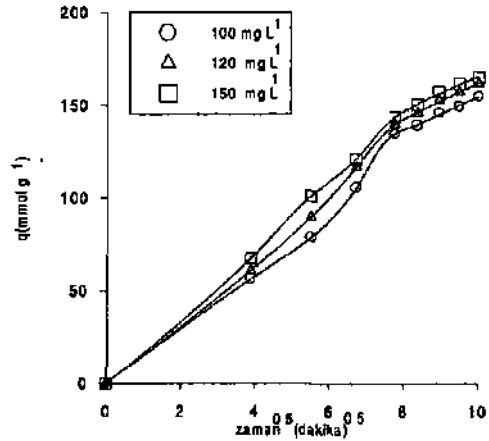




Şekil 3. Boyarmadde adsorpsiyonuna adsorbent konsantrasyonu etkisi.

### 3.4 Tanecik İçi Difüzyon

Adsorbentin dış yüzeyinde tutunmanın yanında, tanecikler gözenekli adsorbentlerin gözeneklerine difüze olurlar. Elde edilen adsorbent gözenekli yapıya sahip olduğundan, yüzey adsorpsiyonunun yanında gözenek difüzyonu da beklenmektedir. Bundan dolayı, tanecik içi hız sabiti adsorbe edilen miktar ile zamanın kökü arasında grafik çizilerek incelenmiştir. Şekil 4' de görüldüğü gibi, grafikler önce bir eğri iken daha sonra doğrusal hal almaktadır. Başlangıçtaki eğri kısım sınır tabaka difüzyon etkisi ile açıklanırken, grafiğin doğrusal olan ikinci kısmı tanecik içi difüzyon ile açıklanır (Gupta 1990; Orumwense 1996). Doğrusal olan kısımların uzantıları orj inden geçmediğinden, tanecik içi difüzyonun adsorpsiyonu kontrol eden tek mekanizma olmadığı anlaşılmaktadır. Tanecik içi difüzyon katsayısı grafiğin İkinci kısmı olan doğruların eğimlerinden hesaplanarak, çalışılan sistemde 100,120 ve 150 mg.l<sup>-1</sup> başlangıç konsantrasyonları için 9.66,9.61 ve 8.97 mg.g<sup>-1</sup> dakika<sup>-0.5</sup> olarak bulunmuştur.



Şekil 4. Boyarmadde Adsorpsiyonu İçin Tanecik İçi Difüzyon Grafikleri.

### 3.5. Acid Orange Adsorpsiyonu İçin Adsorpsiyon izotermi

Elde edilen adsorbentin kapasitesinin ölçülmesi için denge değerleri Langmuir ve Freundlich modellerine uygulandı. Bilindiği gibi Langmuir izotermi

$$C/q = C/Q + 1/Q b \quad [21]$$

olarak yazılabilir

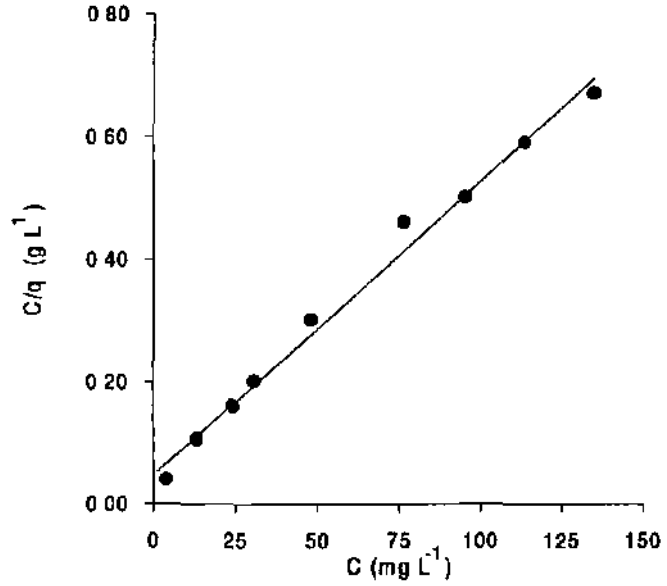
Burada C denge konsantrasyonunu, q birim miktar adsorbent tarafından adsorbe edilen miktarı, Q ve b ise Langmuir İzoterm sabitlerini göstermektedir.

C/q ile C arasındaki ilişki Şekil 5' de gösterilmektedir. Şekildeki doğrunun eğimi ve kesiminden en küçük kareler metodu kullanılarak Q ve b sabitleri 204.1 mg.g<sup>-1</sup> ve 0.144, bulunmuştur.

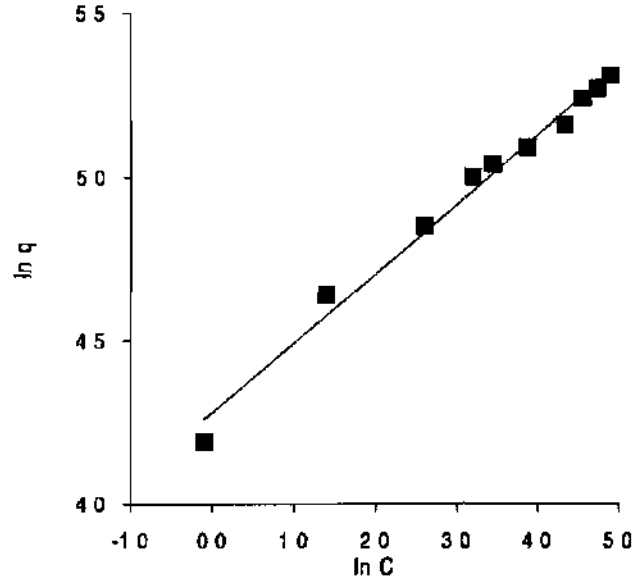
Freundlich izotermi

$$\ln q = \ln k + n \ln C \quad [3]$$

Şeklinde yazılabilir. Burada q ve C Langmuir izotermdeki parametreleri, k ve n ise Freundlich izoterm sabitlerini göstermektedir. ln q ile ln k arasındaki grafiğin kesimi ve eğiminden en küçük kareler metodu kullanılarak k ve n değerleri 72.24 ve 0.21 olarak bulunmuştur.



Şekil 5. Boyarmadde adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.



Şekil 6. Boyannadde adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.

Çizelge 1. Çeşitli adsorbentler üzerine adsorbe edilen bazı boyalar için izoterm sabitleri.

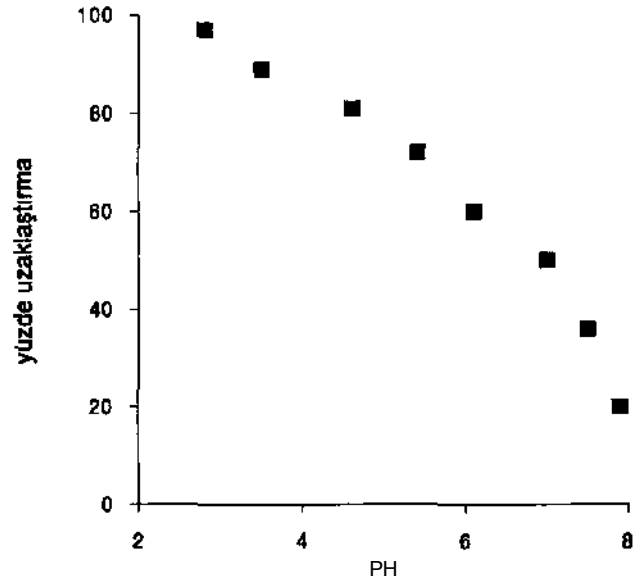
Adsorbent	Boyar madde	izoterm ve Sabiti	Yuzey Alant	Sıcaklık
Uçucu kul	Omega-chrome red	Langmuir $Q=0.7533 \text{ mg.g}^{-1}$	$9.60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	$30^\circ\text{C}$
Biogaz atığı	Direct Red 12	Freundlich, $k=0.19$	$160 \text{ m}^2$	
Şeker prosesi atığı	Acid blue 25	Langmuir $Q=23.1 \text{ mg.g}^{-1}$		$20^\circ\text{C}$
Şeker prosesi atığı	Acid Red 114	Langmuir $Q=24.2 \text{ mg.g}^{-1}$		$20^\circ\text{C}$
Sılıka	Basic violet 1	Langmuir $Q=20.92 \text{ mg.g}^{-1}$	$510 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	$25^\circ\text{C}$
Çalışmada elde edilen	Aktif karbon	Langmuir $Q=204.1 \text{ mg.g}^{-1}$ Freundlich $k=72.24$	$879 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	$20^\circ\text{C}$

Elde edilen adsorbentın kapasite değerinun daha iyi anlaşılması için çalışmada bulunan sabitler bazı değişik boyaların çeşitli adsorbentler üzerinde adsorpsiyonundan elde

edilen denge değerleri kullanılarak bulunan izoterm sabitleri ile kıyaslamak gerekmektedir. Çizelge 1 ' de bazı adsorbentler ve boyarmaddeler için İzoterm sabitleri verilmektedir. Yukardaki sonuçlardan görüldüğü gibi, çalışma sonucu elde edilen izoterm sabitleri diğer çalışmalarda elde edilen değerlerden büyüktür. Bu sonuca yüzey alanının etkisi büyük olmasına rağmen, yüzey yükünün de etkisi vardır. Şeker prosesi atığı ile ilgili çalışmada yüzey alanı verilmemiştir. Ama yazarlar bu çalışmada elde edilen değerlere yüzey alanının yarımında, yüzey yüklerinin etkili olduğunu düşünmektedir. Acid Blue 25 ve AcidRed 114 asidik boyadır ve sulu ortamda negatif olarak bulunmaktadır. Şeker prosesi atığı selüloz bazlıdır ve selüloz yüzeyi su ile temas edince negatif olarak yüklenir. Yüzeyi de negatif yüklü olduğundan kolombik itmeler nedeniyle adsorpsiyon kapasite sabiti düşük olmaktadır. Aktif karbon, dual tabiatı nedeniyle hem asidik hem de bazik boyalar için ideal bir adsorbent olarak kullanılmaktadır ( Mahramanlıoğlu, 2000)

### 3.6. Acid Orange Adsorpsiyonuna pH Etkisi

Bilindiği gibi pH adsorpsiyona etki eden önemli faktörlerden biridir. Bu nedenle Acid Orange adsorpsiyonu değişik pH değerleri için incelenmiştir. Şekil 6 yüzde uzaklaştırmanın pH ile değişimini göstermektedir. Şekilden /görüldüğü gibi pH artıkça adsorpsiyon azalmaktadır. Bu durum şöyle açıklanabilir. Düşük pH değerlerinde adsorbent yüzeyi pozitif olarak yüklenmektedir. Bundan dolayı negatif yüklü boya taneciklerini elektrostatik kuvvetlerle çekmektedir. pH değeri artıkça  $H^+$  konsantrasyonu azalmakta bazik bölgede ise ortamda  $OH^-$  iyonları bulunmakta ve adsorbenti negatif olarak yüklemektedir ve negatif yüklenen boyarmadde tanecikleri negatif yüklü yüzey tarafından itilmekte ve adsorpsiyon yüzdesi azalmaktadır.



Şekil 7. Boyarmadde adsorpsiyonuna pH etkisi.

### 3.7. Acid Orange Adsorpsiyonu İçin Termodinamik Parametreler

Sistemimizde adsorpsiyonun kendiliğinden olup olmadığını ( $\Delta G$ ) ve değişik sıcaklıklarda adsorpsiyon davranışının incelenmesi için entalpi değişimi ( $\Delta H^0$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^0$ ) değerlerinin hesaplanması için değişik sıcaklıklarda denge değerleri elde edildi.

$\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplandı

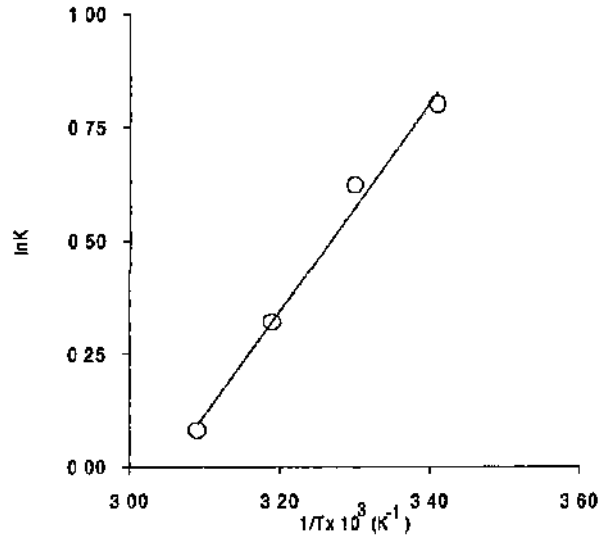
$$\ln K = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R \cdot T} \quad [4]$$

Burada K dağılım katsayısını, R gaz sabitini, T ise K cinsinden sıcaklığı göstermektedir.  $\ln K$  ile  $1/T$  arasında çizilen grafiğin eğimi ve kesiminden  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  en küçük kareler metodu kullanılarak hesaplanmış ve  $-19907 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  ve  $-58.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$  bulunmuştur. Negatif  $\Delta H^0$  değeri prosesin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Entropi değişimi değerinin negatif oluşu ise sistemin düzensizliğinin azalması ile açıklanabilir.

Serbest enerji değişimi

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad [5]$$

eşitliği kullanılarak 20, 30, 40 ve 50° C için sırasıyla -2044, -1371, -880 ve -298  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi serbest enerji değişimi çalışılan her sıcaklık için sıfırdan küçük çıkmakta ama mutlak değer sıcaklıkla azalmaktadır. Bu durum çalışılan aralıkta prosesin kendiliğinden (spontane) olduğunu, ama sıcaklık arttıkça prosesin kendiliğindenliğinin azaldığını göstermektedir.



Şekil 8. Dağılım katsayısının sıcaklıkla değişimi.

## 8.SONUÇLAR

Linyit kömüründen elde edilen adsorbent üzerine bir asidik boyarmadde olan Acid Orange adsorpsiyonu çalışmalarının sonucundan elde edilen değerlerden aşağıdaki sonuçlar çıkartılabilir.

- 1-Dengeye gelme süresine konsantrasyonun etkisi yoktur.
- 2-Adsorpsiyon kinetik verileri ikinci mertebeden hız eşitliğine uymaktadır.
- 3-Adsorpsiyona hem sınır tabaka hem de tanecik içi difüzyon etki etmektedir.
- 4-Adsorbent konsantrasyonunun uzaklaştırmaya önemli etkisi vardır.
- 5-Denge değerleri Langmuir ve Freundlich izotermlerine uymaktadır.
- 6-Ortamın pH değerinin adsorpsiyona önemli ölçüde etkisi vardır. pH değeri arttıkça adsorpsiyon azalmaktadır.
- 7-Adsorpsiyon ekzotermiktir. Entropi değişiminde azalma görülmektedir. Serbest enerji değişimi değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu ve bu kendiliğindenliğin sıcaklıkla azaldığını göstermektedir.

## KAYNAKLAR

- Allen, J.S., McKay, G.,and Khader, K. Y. H.** (1989) Equilibrium Adsorption Isotherms for Basic Dyes onto Lignite. *J.Chem.Tech. Biotechnol.*, Vol. 45,pp.291-302.
- Walker, G.M., Weatherley, L.R.(1998)** Fixed Bed Adsorption Of Acid Dyes Onto Activated Carbon. *Environmental Pollution* 99, pp.133-136.
- Al-Qodah, Z.** (2000) Adsorption of Dyes Using Shale Oil Ash. *Wat. Res.* Vol. 34. No. 17, pp. 4295-4303.
- Gupta, G. S., Prasad, G., Panday, K. K., Singh, V. N.** (1988) Removal of Chrome Dye From Aqueous Solutions By Fly Ash. *Water, Air and Soil Pollution*, Vol. 37,pp.13-24.
- Gupta, G. S., Prasad, G., Singh, V. N.** (1990) Removal of Chrome Dye from Aqueous Solutions By Mixed Adsorbents: *Fly Ash and Coal.* *Wat. Res.*, Vol. 24, No. 1, pp. 45-50.
- Gupta, V. K., SrivasUva, S. K., Mohan, D.** (1997) Equilibrium Uptake, Sorption Dynamics, Process Optimization, and Column Operations for the Removal and Recovery of Malachite Green from Wastewater Using Activated Carbon and Activated *Slug.* *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 36, pp. 2207-2218.
- Namasivayam, C.& Yamuna R. T.** (1995) Adsorption Of Direct Red 12 B By Biogas Residual Slurry: Equilibrium and Rate Processes. *Environmental Pollution* 89, pp. 1-7.

- Namasivayam, C & Yamuna, R. T.** (1992a) Removal Of Congo Red from Aqueous Solutions By Biogas Residual Slurry. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, Vol. 53, pp.153-157.
- Namasivayam, C. & Yamuna, R. T.** (1992b) Removal of Rhodamine-B by biogas waste slurry from aqueous solution. *Water, Air Soil Pollute* Vol. 65,101-9.
- Nawar, S. S. & Doma, H. S.** (1989) Removal of Dyes from effluents using low cost agricultural by products. *Sci. Total Environ.*, Vol. 79, pp. 212-79.
- Singh, V. N., Mishra, G. & Pandey, K. K.** (1984) Removal of Congo red by Wollastonite. *Ind. J. Technol*, Vol. 22, pp.70-77.
- Easton, J.R,** (1995) The dye maker's view, in Colour in Dyehouse Effluent, Ed by Cooper P, *Society of Dyers and Colourists*. The Alden Press,Oxford. pp. 9-21
- Mc KAY G, Porter J.F., Prasad G.R-** (1999) The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low cost materials. *Water,Air and Soil Pollution*, Vol. 114, pp. 423-438
- Mahramanhoğlu,M.,Gülensoy, H.,Kızılçıklı I.** (1998) *Mühendislik Bilimleri Dergisi* (Pamukkale Üniversitesi) Vol. 4, s.457-460
- Mahrarnanhoğlu,M. Kızılçıklı I. Baştuğ S., Tuncay M.** (1997)Removal of malachite green from aqueous solutions by various adsorbents made from bentonite. *Paint Congresss*,27-29 November, Istanbul
- Mahramanhoğlu,M., Biğer Ö.** (2000 a) Ağaçlı linyit kömürlerinden elde edilen aktif kömürlerle Uranyum adsorpsiyonu *Türkiye 12. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı*, s. 23-26 Mayıs 2000 Zonguldak Kdz Ereğliğürkiye
- Mahramanhoğlu,M. Kızılçıklı, I Biğer Ö.** (2000b)Nylomine blue removal from aqueous solutions by activated coal., *Bulletin of Pure and Applied Sciences* Vol. 19, pp. 101-107
- Mahramanhoğlu,M. Kızılçıklı, I Biğer Ö. Tuncay M.** (2000c) Removal of 2,4-D from aqueous solution by the adsorbents from spent bleaching earth. *J.Env.Sc. Health*,B35, pp. 187-200
- Teng,H.,and Yeh, T.S.** (1998) Preparation of activated carbons produced from bituminous coals with zinc chloride activation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37,58-65
- Orumwense,F.F.O.** (1996) Removal of lead from water by adsorption on a kaolinitic clay. *J.Chem.Tech.Biotechnol.* , Vol. 65, pp. 363-369

